BAND 97 NOVEMBER 1941 Postverlagsort Dresden HEFT 2

UNIVERSITY OF [illegible]
NOV - 6 19[illegible]
LIBRARY

KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FÜR WISSENSCHAFTLICHE UND TECHNISCHE KOLLOIDCHEMIE

Organ für das Gesamtgebiet der reinen und angewandten Kolloidchemie und für die Veröffentlichungen der **Kolloid-Gesellschaft** / Unter Mitwirkung zahlreicher Fachgelehrter und Praktiker herausgegeben von

WOLFGANG OSTWALD
(UNIVERSITÄT LEIPZIG)

REFERATENTEIL UNTER DER REDAKTION VON Dr. Dr. **R. E. LIESEGANG**
Institut für Kolloidforschung, Kaiser-Wilhelm-Institut für Biophysik, Frankfurt a. M.

PATENTTEIL UNTER DER REDAKTION VON DIPL.-ING. Dr. Dr. **J. REITSTÖTTER**, BERLIN

INHALT

Aus dem Institut für chemische Industrie der kgl. Polytechnik in Mailand (Italien).

Rossi, C. (Mailand, Italien), Viskosität und Struktur hydrophiler Kolloide. Erste Mitteilung (mit 2 Abb.) 129

Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Göttingen (Direktor: Prof. Dr. A. Eucken).

Wicke, E., und **R. Kallenbach** (Göttingen), Die Oberflächendiffusion von Kohlendioxyd in aktiven Kohlen (mit 11 Abb.) 135

Aus der Chemischen Abteilung des Staatlichen Braunkohlenforschungs-Instituts, Freiberg/Sa.

Bielenberg, W., und **H. Goldhahn** (Freiberg i. Sa.), Über die Adsorption von Oxybenzolen an Bleicherden 151

Aus dem Forschungslaboratorium für Rheologie und Viskosimetrie der Fa. Gebr. Haake, Medingen-Dresden.

Höppler, F. (Dresden), Die Plastizität des Eises (mit 9 Abb. im Text und auf 1 Tafel) 154

Aus der Kolloidabteilung des Physikalisch-Chemischen Institutes der Universität Leipzig.

Hoffmann, K., und **H. Peter** (Leipzig), Eine neue Methode zur Bestimmung der Schaumfähigkeit, und die Einführung einer mittleren Lebensdauer τ zu ihrer Charakterisierung (mit 17 Abb.) 161

Aus dem Forschungsinstitut K. Heß im Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Berlin-Dahlem.

Philippoff, W., und **K. Heß** (Berlin-Dahlem), Über den Einfluß der Solvatation auf die Viskosität von Lösungen (Untersuchung an Paraffinderivaten) (mit 2 Abb.) . . . 170

Aus dem Chem. Laboratorium der Reichsforschungsanstalt für Seidenbau in Celle (Institutsvorstand: Prof. Koch).

Scheele, W., und **L. Steinke** (Celle/Hann.), Die Bildung von Kunstharzen aus Schiffschen Basen. I. Mitteilung. Harze aus aromatischen Sulfosäureamiden und Formaldehyd (mit 3 Abb.) 176

Aus dem Institut für Chemische Technologie der Technischen Hochschule München.

Linke, R. (München), Einige Betrachtungen über das Wesen der Schmieröle (mit 2 Abb.) 189

Aus dem Deutschen Forschungsinstitut für Textilindustrie in Dresden (Direktor: Prof. Dr.-Ing. W. Schramek).

Schwarz, H., und **H. A. Wannow** (Dresden), Über den Einfluß des Polymerisationsgrades auf die mechanischen Eigenschaften von Regeneratfasern (mit 4 Abb.) . . . 193

Aus dem Universitäts-Institut für angewandte Optik, Jena.

Lüppo-Cramer (Jena), Zu den Vorgängen bei der Solarisation und der Reifungskeim-Anätzung 198

Fortsetzung umstehend

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

Aus der Marienapotheke Augsburg.

Ziegenspeck, H. (Augsburg), Metachroismus und Dichroismus der Faserfärbungen als eine Folge von Größe und Gestalt der Faser- und Farbstoffteilchen 201

Aus dem Laboratorium für Pflanzenphysiologie der Universität Bukarest (Rumänien).

Teodoresco, E. C., und **E. Angelescu** (Bukarest, Rumänien), Über die Entstehung und die Umkehr gewisser Oberflächen-Strukturen von Algen-Zoosporen (mit 9 Abb.) 216

Aus der Chemischen Abteilung der N. V. Hollandsche Kunstzyde Industrie Breda (Holland).

Hermans, P. H. (Breda-Ginneken, Holland), Quantitative Methoden zur Bestimmung des Orientierungsgrades gedehnter Zellulosefäden, ihre Grenzen und gegenseitigen Beziehungen (mit 1 Abb.) 223

Aus der Chemischen Abteilung der N. V. Hollandsche Kunstzyde Industrie Breda (Holland).

de Booys, J., und **P. H. Hermans** (Breda, Holland), Zur Ableitung eines „mittleren Orientierungswinkels" aus dem Röntgendiagramm (mit 2 Abb.) 229

Aus der Chemischen Abteilung der N. V. Hollandsche Kunstzyde Industrie Breda (Holland).

Hermans, P. H. (Breda-Ginneken, Holland), Einige spezielle Betrachtungen über Gelstruktur und Quellung (mit 7 Abb.) . . . 231

Referate:

I. Grenzschichtforschung 238
II. Film- und Fadenforschung 238
III. Kolloidforschung 239
IV. Methoden, Apparate und Analyse 240
V. Mineralogie und Agrikulturchemie . 240
VI. Biochemie und Medizin 240
VII. Technische Kolloidforschung 243

Bücherbesprechungen:

Eitel, W., Physikalische Chemie der Silikate. 2. Aufl. 245
Harff, H., Die Entwicklung der deutschen chemischen Fachzeitschrift. Ein Beitrag zur Wesensbestimmung der wissenschaftlichen Fachzeitschrift 245
Die Methoden der organischen Chemie. Vierter Band. Spezieller Teil. Stickstoffhaltige Gruppen. Unter Mitwirkung von Fachgenossen herausgegeben von J. Houben-Berlin. 3. Aufl. 246
Jorissen, W. P., H. Bassett, A. Damiens, F. Fichter, H. Remy, Richtsätze für die Benennung anorganischer Verbindungen. Bericht der Kommission für die Reform der Nomenklatur der anorganischen Chemie 246
Table internationale des Poids atomiques, Dixième Rapport de la Commission des Poids Atomiques 247
Table Internationale des Poids Atomiques Onzième Rapport de la Commission des Poids Atomiques 247
Table Internationale des Isotopes Stabiles. Cinquième Rapport de la Commission des Atomes 247
Die Methoden der Fermentforschung. Herausgegeben von E. Bamann-Tübingen und K. Myrbäck-Stockholm. Lieferung 9. Bibliographie 247
Block, W., Die normale und gestörte Knochenbruchheilung 247
Leick, J., Das Wasser in der Industrie und im Haushalt. 2. Aufl. 247

Patent-Teil

Krczil, F. (Aussig/Elbe), Über die Verwendung von aktiven Stoffen zur Bekämpfung von pflanzlichen und tierischen Schädlingen (Schluß) 248
Notizen 253

Die nächsten Hefte der **„Kolloid-Zeitschrift"** werden u. a. folgende Arbeiten enthalten:

Rossi, C., Viskosität und Struktur hydrophiler Kolloide, II.
v. Antropoff, A., Untersuchungen über die Adsorption von Gasen durch feste Oberflächen von kleinsten bis zu höchsten Drucken. I., II.
Rădulescu, D., Beiträge zur Kenntnis der Struktur der Flüssigkeiten in der Kapillarschicht.
Passer, M., Betrachtungen zur kathodischen Abscheidung von Metallpulver.
Lieser, Th., Wasserlösliche Zellulose.
Balarew, D., Der disperse Bau der festen Systeme und seine thermodynamische Begründung. V., VI.
Hermans, P. H., Die Sorptionskurve isotroper Zellulose. (Zugleich: Herstellung völlig isotroper Zellulosefäden.)
Hermans, P. H., und P. Platzek, Über die hohe Dehnbarkeit der Zellulosegele.
Hermans, P. H., Die Doppelbrechung durch Dehnen orientierter isotroper Zellulosefäden.
Hermans, P. H., Änderung der Doppelbrechungs-Dehnungsfunktion isotroper Zellulosefäden, durch Variation ihrer Herstellungsbedingungen.
Wergin, W., Welche Aussagen gestattet die Elektronenmikroskopie über den Aufbau der Zellulosefasern?
Schachowskoy, Th., und H. G. Fröhlich, Zur Kenntnis der Zirkongerbung.
Ulmann, M., Struktur und Reaktionsfähigkeit bei Zellulose.
Kießig, H., Röntgenuntersuchung großer Netzebenenabstände und Untersuchung strömender Lösungen.
Eilers, H., Die Viskosität von Emulsionen hochviskoser Stoffe als Funktion der Konzentration.
Brčić, B., Die Gewinnung von Bleichromaten aus Bleioxyd.
v. Ardenne, M., Erhitzungs-Übermikroskopie mit dem Universal-Elektronenmikroskop.
v. Ardenne, M., und H. H. Weber, Elektronenmikroskopische Untersuchung des Muskeleiweißkörpers „Myosin".
Wannow, H. A., und H. Schwarz, Über den Einfluß der Spinnbedingungen auf die Alkalilöslichkeit von Regeneratfasern aus Zellulose.
Hüttig, G. F., Die Frittungsvorgänge innerhalb von Pulvern, welche aus einer einzigen Komponente bestehen. — Ein Beitrag zur Aufklärung der Prozesse der Metall-Keramik und Oxyd-Keramik. 3 Teile.
Krczil, F., Polymerisationsprodukte als Zwischenschichten für Sicherheitsglas.
Jirgensons, Br., Fällungstitration von Ovalbumin und dessen Abbauprodukten.
Krebs, G., Der Spinnvorgang auf der technischen Spinnmaschine I.
Jung, K. Ph., Über den Einfluß der morphologischen Struktur und des molekularen Aufbaues der Zellulose auf dem Viskoseprozeß.

Die nächsten Hefte der **„Kolloid-Beihefte"** werden u. a. folgende Arbeiten enthalten:

Hrubišek, J., Filtrationsgeometrie der Kugelsysteme.
Karbe, K., und G. Jander, Die Metaphosphate.
Samec, M., Die neueren Ergebnisse der Stärkeforschung. V.

KOLLOID-ZEITSCHRIFT

97. Band November 1941 Heft 2

Aus dem Institut für chemische Industrie der kgl. Polytechnik in Mailand (Italien).

Viskosität und Struktur hydrophiler Kolloide.*)

Erste Mitteilung.

Von C. Rossi (Mailand, Italien). (Eingegangen am 6. Juli 1941)

Die Änderung der inneren Reibung mit der Strömungsgeschwindigkeit bei lyophilen Kolloiden ist von besonderem Interesse, da es wahrscheinlich ist, daß diese Änderung in enger Beziehung zur Struktur des Kolloides, insbesondere zu der Form und der Natur der zwischen den Molekülen des Dispersionsmittels und den dispergierten lyophilen Teilchen bestehenden Beziehungen steht. Während die ersten Beobachtungen über das abnormale Verhalten dieser Kolloide auf Garrett[1]), A. du Pré Denning[2]) (1903) zurückgehen, erlangte diese Erscheinung erst durch die von Hatschek[3]) (1911) begonnenen Arbeiten größeres Interesse und wurde in zahlreichen Untersuchungen studiert. Während Hatschek seine Messungen mit einem Viskosimeter mit rotierenden Zylindern ausführte, bedienten sich Wo. Ostwald[4]) und seine Schüler in ihren zahlreichen Messungen des Kapillarviskosimeters. Von da an ist die Literatur über diesen Gegenstand so gestiegen, daß es schwierig wäre, sie vollständig zu referieren. Wegen des hydrodynamischen Charakters der Viskositätserscheinungen haben die ausgeführten Untersuchungen hauptsächlich einen physikalischen Charakter, und wenige sind es, welche sich mit der chemisch-physikalischen Beschaffenheit des Systems beschäftigen. In dieser Hinsicht sind die Arbeiten von Ostwald[5]), Hatschek[6]) und Sibree[7]) sowie einige andere die interessantesten.

Die vorliegende Untersuchung hat den Zweck, einige Eigenschaften zu untersuchen, die mit der Struktur des lyophilen Kolloids und ihrer Viskosität zusammenhängen. Zu diesem Zweck habe ich mich eines Apparates nach Couette mit rotierenden Zylindern[8]) bedient. Die untersuchten Stoffe waren: Emulsionen von Handelsbitumen (für Straßenbauzwecke), Suspensionen von amerikanischem Bentonit und Kaolin sowie Emulsionen von Vaselinöl in Ölsäure, wobei das p_H sowie der Dispersionsgrad geändert wurden. Die interessantesten Beobachtungen, sowohl bezüglich der Schwierigkeiten, welche sich der Untersuchung entgegenstellten, sowie in bezug auf die erhaltenen Resultate sind jene, die sich auf die Suspensionen des Bentonits beziehen und welche Gegenstand dieser ersten Mitteilung sind.

Experimenteller Teil.

Der ausgesprochen tixotrope Charakter der Bentonitsuspensionen gestattet keine leichten Messungen der inneren Reibung, wie schon Ambrose und Loomis[9]) bemerkt haben. Um reproduzierbare Werte zu erhalten, ist es nötig, die Versuchsbedingungen genau zu definieren. Die Erscheinung der Tixotropie manifestiert sich in besonders auffälliger Weise, wenn man die Suspension, bevor man den Apparat in Bewegung setzt, einige Zeit ruhen läßt. Ähnliche Beobachtungen mit noch auffälligerer Wirkung hat Herzog[10]) für die Viskose gemacht. Bei einer 5proz. Bentonitsuspenion, welche einige Zeit in einem Viskosimeter nach Couette, (welches mir von Prof. Hatschek geliefert und in seinem Laboratorium konstruiert wurde), ruhig stehen gelassen wurde, zeigte der innere Zylinder, als der äußere Zylinder mit einer Geschwindigkeit von $\Omega = 0{,}55$ Umdrehungen in der Minute in Bewegung gesetzt wurde, eine starke Ablenkung, die ungefähr 16° erreichte. Diese Ablenkung nahm jedoch innerhalb einer Minute auf 8° ab, um sich nach ca. 1 Stunde bei 6° 30′ zu stabilisieren. Es ist jedoch interessant, daß dieselbe

*) Übersetzt von J. Matula (Wien).

[1]) Garrett, Dissert. (Heidelberg 1903); Philos. Mag. J. Sci. [6], **6**, 374 (1903).

[2]) A. du Pré Denning, Dissert. (Heidelberg 1903).

[3]) Hatschek, Kolloid-Z. **8**, 34 (1911); **13**, 88 (1913).

[4]) Wo. Ostwald und Mitarbeiter, Kolloid-Z. seit **1925**; s. a. Wo. Ostwald und Malss, Kolloid-Z. **63**, 6, 192, 305 (1933).

[5]) Wo. Ostwald und Riedel, Kolloid-Z. **70**, 67 (1935).

[6]) Hatschek, siehe Fußnote 3.

[7]) J. O. Sibree, Trans. Faraday Soc. **26**, 26 (1930).

[8]) C. Rossi, Gazz. chim. ital. **67**, 691 (1937).

[9]) H. A. Ambrose und A. G. Loomis, Physics **4**, 265 (1933).

[10]) Herzog, Kolloid-Z. **39**, 256 (1926).

Messung, ohne daß man die Flüssigkeit ruhen ließ, und nachdem sie vor Einführung in den Apparat stark geschüttelt wurde, zuerst nur schwache Ablenkungen (etwa 2° 30′) ergab, welche langsam zunahmen, um sich schließlich beim obengenannten Wert von 6° 30′ zu stabilisieren. Dies beweist, daß unter Beobachtung geeigneter Maßnahmen die Messungen reproduzierbar sind. Außerdem beweist die Zunahme der Ablenkung mit der Zeit während der langsamen Bewegung, daß diese eine teilweise Verdichtung des Kolloides nicht hindert und daß einer gegebenen Geschwindigkeit ein bestimmter Grad der Entgelatinierung der Suspension entspricht. Die Erscheinung besteht also in einer Verzögerung der Erreichung des Gleichgewichtes und kann als eine bestimmte Form von „Hysteresis" angesprochen werden. Ich habe diese Erscheinung daher als „Reibungshysteresis" bezeichnet.

Wo. Ostwald[11]) (1928) und Freundlich und Juliusburger[12]) (1935) fanden gleichfalls eine teilweise Gelatinierung für andere kolloide Lösungen nach einer langsamen und regelmäßigen Bewegung und bezeichneten diese Erscheinung als tixogene Koagulation bzw. Rheopexie. Andere Beobachtungen ähnlicher Art wurden in der Folge von Wo. Ostwald und W. Stuart[13]) gemacht. In allen diesen Fällen hat die Erscheinung dieselben Ursachen und ist auf eine besondere Art von Tixotropie zurückzuführen. Im Hinblick auf dieses Verhalten der Bentonitsuspensionen mußten die Messungen, um reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten, mit großer Sorgfalt ausgeführt werden. Es wurden 5, 4, 3,5, 3 und 2proz. Suspensionen untersucht. Der Apparat, die von mir verwendete Methode, sowie auch einige Versuche sind schon genauer in einer anderen Mitteilung beschrieben worden[14]). Bei jeder Suspension wurden viele Messungen gemacht, bei denen die Geschwindigkeit des äußeren Zylinders variiert wurde. Diese Geschwindigkeiten schwankten von $\Omega = 0{,}55$ bis $\Omega = 10$, 20, je nach den Fällen. Für sehr konzentrierte und daher sehr visköse Suspensionen war die Untersuchungsbreite mehr eingeschränkt, um nicht zu große Ablenkungen zu erhalten. Bei Beginn jeder Untersuchungsreihe wurden die Suspensionen, um sie unter gleiche Bedingungen zu bringen, kräftig geschüttelt, ehe sie in den Apparat eingefüllt wurden. Nachdem man den äußeren Zylinder auf die gewünschte Geschwindigkeit gebracht hatte, wurde er bei dieser Geschwindigkeit so lange gelassen, bis die Ablenkung des inneren Zylinders durch längere Zeit hindurch konstant blieb, um damit die Struktur der Suspension ins Gleichgewicht mit jener Geschwindigkeit zu bringen. Nach Messung der Ablenkung wurde dem Apparat eine andere Geschwindigkeit erteilt und nach Erreichung des Gleichgewichts die entsprechende Ablenkung abgelesen. Für die konzentrierteren Suspensionen (4 und 5 Proz.) wurden die endgültigen Gleichgewichte regelmäßig erreicht; auch wenn der Vorgang der Messung variiert wurde, waren die Resultate vollkommen reproduzierbar. Von den höheren Verdünnungen hingegen läßt sich dies, wie wir noch sehen werden, nicht behaupten. Es ist interessant, daß die für die Erreichung des Gleichgewichtes nötigen Zeiten mit der Verdünnung beträchtlich zunehmen.

In dem in Fig. 1 dargestellten Diagramm ist die Änderung der Ablenkung mit der Zeit für die Geschwindigkeit von 0,55 Umdrehungen pro Minute bei den 5-, 4- und 3,5proz. Suspensionen dargestellt. Bei niedrigen Konzentrationen werden diese Zeiten außerordentlich lang, und die Erreichung des Gleichgewichts wird immer schwieriger, bis man schließlich Gleichgewichtsbestimmungen überhaupt nicht mehr durchführen kann.

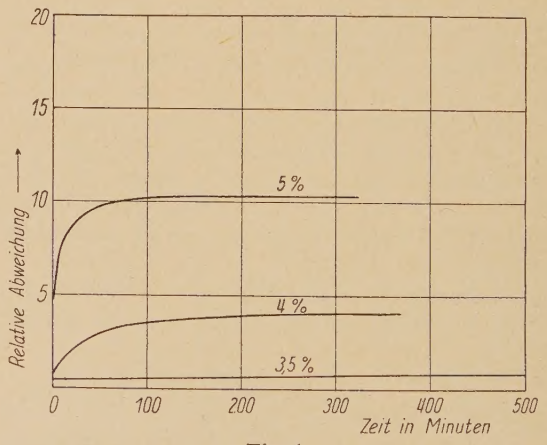


Fig. 1

Wie aus den Diagrammen zu ersehen ist, erreichen die 5proz. Suspensionen dieses Gleichgewicht in ungefähr 2 Stunden, die 4proz. benötigen hierzu 5 und bei den 3,5proz. ist das Gleichgewicht noch nicht einmal nach 7 Stunden erreicht. Für die noch verdünnteren, die 3- und 2proz., wird die Messung durch das verwendete Verfahren stark beeinflußt, und es ist unmöglich,

[11]) Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **46**, 252 (1928).
[12]) H. Freundlich und F. Juliusberger, Trans. Faraday Soc. **31**, 920 (1935).
[13]) Wo. Ostwald und W. Stuart, Kolloid-Z. **78**, 324 (1937).
[14]) C. Rossi, Gazz. chim. ital. **67**, 751 (1937); siehe auch Fußnote 8.

reproduzierbare Werte zu erhalten. Diesen Messungen kommt daher nur ein qualitativer Charakter zu.

Es ist noch eine Bemerkung über die Art der Formulierung der Resultate zu machen. Aus den Messungen erhält man den Ablenkungswinkel φ des inneren Zylinders als Funktion der Winkelgeschwindigkeit Ω des äußeren. Die bekannte Gleichung von Newton

$$F = \frac{dv}{dx}\eta \qquad (1)$$

gestattet die Berechnung der Reibungskonstante η, wenn diese unabhängig von der Geschwindigkeit $-\frac{dv}{dx} = \sigma$ ist. Wenden wir das auf den Apparat von Couette an, so ergibt sich, wenn φ und Ω bekannt sind:

$$\eta = K\frac{\varphi}{\Omega},$$

wobei K eine Konstante des Apparates ist. Wenn hingegen η nicht konstant ist, sondern eine Funktion des Differentialquotienten $\frac{dv}{dx}$ ist, dann gibt uns die Gleichung (2) einen Mittelwert von η zwischen den Grenzgeschwindigkeiten 0 und Ω an den Wänden der beiden Zylinder. Es ist daher der Wert aus der Beziehung $\frac{\varphi}{\Omega}$ keine absolute Größe, sondern hängt von der Art und den Dimensionen des Apparates ab. Um diese Größe nicht mit dem wirklichen Viskositätskoeffizienten η zu verwechseln, schlagen wir für den experimentellen Ausdruck $K\frac{\varphi}{\Omega}$ die Benennung „mittlerer Reibungskoeffizient" vor und bezeichnen ihn mit dem Buchstaben π anstatt η. Letzterer Buchstabe soll der wahren inneren Reibung der Flüssigkeit vorbehalten werden, der in diesem Falle eine Funktion von $\frac{dv}{dx} = \sigma$ sein wird. In Fig. 2 sind die Änderungen von π nach Ω für die Suspensionen von 5, 4 und 3,5 Proz. dargestellt.

Aus dem Gang der Kurven I, II und III ist der starke Einfluß der Konzentration auf den Wert des mittleren Reibungskoeffizienten zu ersehen. Eine besonders interessante Beobachtung wurde bei der 5proz. Suspension gemacht. Wir sahen, daß bei Erhaltung einer konstanten Geschwindigkeit es langer Zeit bedarf, um das Gleichgewicht zu erreichen. Es wurde aber beobachtet, daß, wenn ein solches Gleichgewicht bei einer bestimmten Geschwindigkeit erreicht wurde, ein

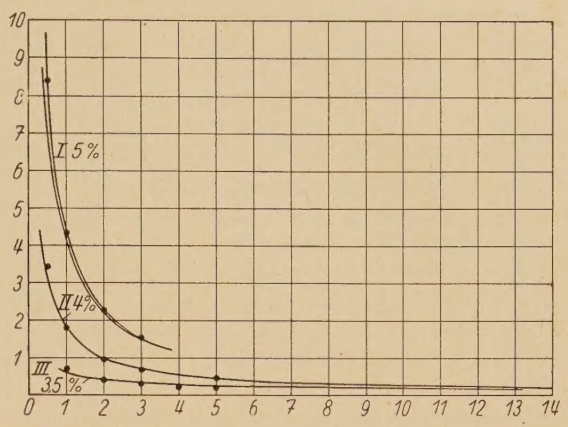


Fig. 2

anderes Gleichgewicht für eine davon wenig verschiedene Geschwindigkeit rasch erreichbar ist.

Das geht aus Messungen hervor, bei denen die gut durchschüttelte Suspension in den Apparat eingefüllt wurde und rasche Ablesungen gemacht wurden, wobei die Geschwindigkeit innerhalb gewisser Grenzen variiert (0,55 und 3,48 Umdrehungen in der Minute) und diese Messungen mehrere Male hintereinander wiederholt wurden. Es wurde beobachtet, daß nach einer gewissen Zeit, obwohl ständig die Geschwindigkeit geändert wurde, sich ein mittleres Gleichgewicht einstellte, das nahezu konstant blieb. Es wurde ferner beobachtet, daß der mittlere Reibungskoeffizient, der zuerst bei hohen und niedrigen Geschwindigkeiten nur geringe Unterschiede zeigt, immer mehr differiert, wenn man sich den Gleichgewichtsbedingungen nähert. Während bei niedrigen Geschwindigkeiten der mittlere Reibungskoeffizient mit der Zeit zunimmt, nimmt er bei höheren ab. All dies ist in der Tabelle I dargestellt. Die Pfeile bezeichnen die Richtung der Reihenfolge, in welcher die Beobachtungen erfolgten, die Werte sind ausgedrückt durch die Beziehung φ/Ω.

Wie aus der 11. und 12. Reihe zu ersehen ist, sind die Werte fast konstant. Es ist jedoch bemerkenswert, daß die Werte der mittleren Reibung π, die aus jenen Gleichungen berechnet werden, mit den gemessenen übereinstimmen, wenn das Gleichgewicht für die entsprechende Geschwindigkeit langsam erreicht wurde. In der letzten Kolonne sind die Werte von π verzeichnet, die aus Kolonne 15 berechnet wurden, indem man $\frac{\varphi}{\Omega}$ mit der Konstante des Apparates multipliziert hatte. Im vorliegenden Fall beträgt diese Kon-

Tabelle I. φ/Ω-Werte.

Ω	↓1	↑2	↓3	↑4	↓5	↑6	↓7	↑8	↓9	↑10	↓11	↑12	↓14	↑15	π
0,554	316,5	428,8	428,8	499,0	499,0	578,0	578,0	610,0	657,0	660,0	680,5	657,0	669	670,5	7,26
0,660	312,8	377,8	395,3	439,6	451,4	498,7	497,4	525,0	560,5	559,9	577,0	556,0	569,0	563,0	6,08
0,800	306,8	333,5	360,5	384,8	392,0	403,3	404,1	443,5	471,5	468,0	482,0	463,5	476,5	475,0	5,15
0,945	302,5	304,8	335,8	342,0	354,3	375,1	375,1	386,3	410,0	404,2	418,0	398,5	410,5	407,1	4,38
1,111	280,8	272,0	305,1	303,5	317,5	330,0	333,5	336,0	352,1	346,2	358,0	342,8	351,0	348,0	3,77
1,304	262,7	247,6	243,2	273,0	280,7	287,0	290,0	292,0	303,8	299,0	306,8	294,5	303,0	299,8	3,25
1,52	248,6	229,3	260,0	250,0	253,7	257,5	258,8	260,8	266,5	261,3	266,5	257,8	263,5	261,0	2,82
1,79	218,5	211,0	232,5	225,1	229,5	228,4	229,5	229,5	231,0	225,8	230,1	222,2	227,8	224,4	2,42
2,11	205,8	192,0	210,0	204,0	205,0	202,1	201,8	200,8	200,2	195,7	200,5	191,7	196,5	192,3	2,08
2,46	193,3	182,2	192,4	189,3	184,5	183,0	180,4	179,2	175,8	188,3	174,5	168,3	171,3	169,4	1,83
3,00	171,4	166,3	170,1	168,8	160,4	159,7	154,5	153,9	147,9	145,8	146,3	141,5	143,6	142,3	1,54
3,48	159,0	159,0	154,4	154,4	143,8	143,8	138,2	138,2	130,2	129,1	128,2	124,0	126,0	124,8	1,35

stante 0,01082. Zeichnen wir diese Werte in das Diagramm der Fig. 2 ein, so erhält man die Kurve I', welche sehr gut mit der Kurve I übereinstimmt.

Aus Tabelle I ist aber noch anderes zu ersehen. Das Verhältnis von Reibungsänderung zu Geschwindigkeitsänderung $\frac{\Delta\pi}{\Delta\Omega}$ ändert sich beträchtlich mit der Zeit bei den Anfangs- und Endversuchen. Für die Kolonne I beträgt dieser Quotient:

$$\frac{(316{,}5-159{,}0)\ 0{,}01082}{3{,}48-0{,}55} = 0{,}581,$$

während für Kolonne 15 der Wert 2,02 errechnet wurde.

Daraus geht klar hervor, daß die Verminderung der Reibung mit der Geschwindigkeit stark von der Struktur des Kolloids abhängt; denn in dem Maße, als sich mit der Zeit die Struktur ändert, findet auch eine Vergrößerung des Verhältnisses $\frac{\Delta\pi}{\Delta\Omega}$ statt.

Wie wir schon bemerkt haben, zeigt uns die Tabelle I, daß bei hohen Geschwindigkeiten die Reibung mit der Zeit eher abnimmt als sich erhöht. Dies beweist, daß von gewissen Geschwindigkeitsgrenzen an die neue Struktur zu einer Erniedrigung, statt zu einer Erhöhung der Reibung führen kann. Nach diesen Beobachtungen kann behauptet werden, daß gleichgültig, ob die Geschwindigkeit groß oder klein ist, bei lamellarer Bewegung im gleichen Sinn, sich in beiden Fällen eine nahezu gleiche Strukturordnung ausbildet. Wenn dies nicht der Fall wäre, könnten wir uns unmöglich den Fall der Kolonne 15 erklären, wo wir sehr rasch das Strukturgleichgewicht bei allen Geschwindigkeiten zwischen 3,48 und 0,55 erreichen, während alle vorhergehenden Versuche uns zeigen, daß dieses nur mit großer Langsamkeit erreichbar ist. Aus den Beobachtungen der Tabelle I könnte daher geschlossen werden, daß nach Erreichung des Gleichgewichts, wenigstens innerhalb gewisser Geschwindigkeitsgrenzen, die Struktur des Systems sich nur geringfügig ändert, obgleich der mittlere Reibungskoeffizient starke Änderungen mit der Geschwindigkeit erleidet.

In bezug auf die Struktur des Kolloides sind daher zwei Tatsachen zu unterscheiden:

1. Die untersuchten Suspensionen nehmen sowohl im Ruhezustand wie im Zustand der lamellaren Bewegung nur langsam eine Struktur an. Von dieser Tatsache hängen alle Erscheinungen, welche sich auf die Tixotropie, Reibungshysterisis, Rheopexie usw. beziehen ab.

2. Diese Suspensionen zeigen auch starke Änderungen der inneren Reibung, wenn die hydrodynamischen Verhältnisse geändert werden. Diese Änderungen vergrößern sich in dem Maße, als sich die Struktur ausbildet, aber sie sind nicht an eine tiefe Veränderung der letzteren geknüpft, wie aus der leichten Erreichbarkeit des Gleichgewichtes bei allen Geschwindigkeiten im Falle der Kolonne 15 hervorgeht.

Die zwei Erscheinungen, Reibungshysteresis (Tixotropie) und Änderung der inneren Reibung mit der Geschwindigkeit sind daher scharf voneinander zu unterscheiden[14a]). Erstere ist eine Erscheinung, die nur bei einigen insbesondere anorganischen Kolloiden mit hetero-dimensionalen Teilchen auftritt; es ist eine bestimmte Zeit erforderlich, um ein bestimmtes Strukturgleichgewicht zu erreichen. Die zweite Erscheinung betrifft eine größere Anzahl von Kolloiden, die eine mehr oder weniger labile Struktur besitzen. Sie hat ihre Ursachen in der Existenz dieser Strukturen, aber sie ist rein hydro-dynamischer Natur und hängt weder von der Zeit noch von den Bedingungen, unter welchen sie sich ausbildet, ab.

[14a]) H. A. Ambrose und A. G. Loomis, siehe Fußnote 9.

Bemerkungen zu den ausgeführten Messungen.

Es ist unnötig, alles was über Tixotropie[15]) und auch über Bentonitsuspensionen[16]) geschrieben wurde, zu referieren. Die interessantesten Arbeiten sind die von Freundlich, Schmid und Lindau[17]). Nach jenen Autoren sind die tixotropen Eigenschaften des Bentonits eng an die Anwesenheit von Salzen und Metallionen geknüpft. Sie finden, daß bei Elektrodialyse der Bentonitsuspensionen ihre tixotropen Eigenschaften verschwinden und wieder erscheinen, wenn man Alkali oder Erdalkalihydrate oder Salze dieser Metalle zusetzt. Auch die Quellung mit Wasser wird durch die Anwesenheit dieser Ionen vergrößert. Ähnliche Beobachtungen wurden von Hauser und Buzágh[18]) gemacht. Baer und Tendeloo[19]) vermuten, daß im Fall der Kaolinsuspensionen die Teilchen von einer elektrischen Doppelschicht umgeben sind, welche aus OH-Ionen besteht, die von den Teilchen adsorbiert sind, während Wasserstoffionen oder andere Kationen sie umgeben. Die von den genannten Autoren aufgestellte Behauptung, daß die Tixotropie und die Quellung in enger Beziehung zur Anwesenheit von Metallionen stehen, führt uns im Verein mit den Schlußfolgerungen von Baer und Tendeloo zur Annahme, daß es gerade die Metallionen sind, welche gegenüber der adsorbierten Schicht von OH-Ionen eine diffuse Wolke bilden und dadurch ein Kraftfeld erzeugen, welches die Dipole des Wassers zwingt, sich zu orientieren[20]) und auf die Weise eine Immobilisierung zu erfahren. Es bildet sich mit anderen Worten eine diffuse Doppelschicht aus analog jener, welche Gouy[21]) angenommen hat, um die elektro-kinetischen Erscheinungen zu erklären. Diese kann durch die starke Adsorption der OH-Ionen eine beträchtliche Intensität und Ausdehnung annehmen.

Diese Vorstellung knüpft an jene alten von der Lyosphäre an[22,23,24]); wir geben jedoch zu, daß die Teilchen, die von einem solchen Mantel umgeben sind, infolge ihres weiten Aktionsradius weniger unterschiedliche Einheiten bilden, sondern sich gegenseitig beeinflussen, indem sie durch die orientierten Wassermoleküle in Verbindung gehalten werden. Man kommt auf die Weise zu einer pseudoretikulären Struktur des ganzen oder eines Teils des Kolloids.

Kürzlich wurde die Existenz einer Lyosphäre[25,26]) viel kritisiert, um einer anderen Theorie Raum zu geben, welche eine Netzstruktur bzw. Gerüststruktur (englisch scaffolding) des Kolloids annimmt und nach welcher die dispersen Teilchen untereinander derart verkettet wären, daß dadurch ein netzartiges Maschenwerk entsteht.

Auch andere Theorien, die von analogen Gesichtspunkten ausgehen, sind vorgeschlagen worden. Alle diese Vorstellungen können jedoch nur Rechenschaft über die tixotropen Erscheinungen geben, sie können aber nicht gleichzeitig die von uns untersuchten Änderungen der Reibung erklären. Denn diese Änderungen zeigen sich auch in bemerkenswerter Weise bei Suspensionen und Emulsionen mit kugelförmigen und nicht deformierbaren Teilchen, bei welchen Gruppenbildungen und Orientierungen der Teilchen ausgeschlossen sind. Wenn man die Existenz einer diffusen Doppelschicht annimmt, so stellt jedes disperse Teilchen mit seinen adsorbierten Ionenladungen ein Orientierungszentrum dar. Ein tixotropes Gel kann daher mit einem System verglichen werden, das eine gewisse Zahl aktiver Zentren enthält, welche in besonderer Weise die Flüssigkeitsmoleküle orientieren oder beeinflussen. So wurde kürzlich von H. R. Kruyt und F. G. Selms[27]) gezeigt, daß einige schon be-

[15]) Eine Zusammenfassung über den Gegenstand bis 1935 ist zu finden bei: H. Freundlich, Thixotropie (Paris 1935) und eine noch modernere bei C. F. Goodeve, Trans. Faraday Soc. **35**, 342 (1939).

[16]) H. Freundlich und W. Sachs, Kolloid-Z. **46**, 290 (1928); v. Buzágh, Kolloid-Z. **47**, 223 (1929); E. A. Hauser, Kolloid-Z. **48**, 57 (1929); E. A. Hauser und C. E. Reed, J. physic. Chem. **41**, 911 (1937). Bezüglich der Konstitution verweisen wir auf: C. S. Ross und E. v. Shannon, J. Amer. ceram. Soc. **9**, 77 (1926); U. Hofmann, K. Endell und U. D. Wilm, Z. Kristallogr. **86**, 340 (1933); Bradfield und Zocher, Kolloid-Z. **47**, 223 (1929).

[17]) H. Freundlich, O. Schmidt und G. Lindau, Kolloidchem. Beih. **36**, 43 (1932); H. Freundlich, Thixotropie (Paris 1935).

[18]) Hauser und Buzágh, siehe Fußnote 16.

[19]) A. L. S. Baer und H. J. C. Tendeloo, Kolloidchem. Beih. **44**, 97 (1936).

[20]) G. Wiegner, Kolloid-Z. Erg.-Bd. **36**, 341 (1925).

[21]) G. Gouy, J. Physique Radium (4) **9**, 457 (1910).

[22]) E. A. Hauser, J. Rheology **2**, 5 (1931).

[23]) A. v. Buzágh, Kolloidik (Dresden und Leipzig 1936), 159; ferner: Hatschek, Die Viskosität der Flüssigkeiten (Dresden und Leipzig 1929).

[24]) E. Hatschek und R. S. Jane, Kolloid-Z. **39**, 300 (1926).

[25]) F. L. Usher, Proc. Roy. Soc. London Ser. A **125**, 143 (1929).

[26]) J. L. Russell und E. K. Rideal, Proc. Roy. Soc. London Ser. A **154**, 540 (1936).

[27]) H. R. Kruyt und F. G. Selms, Kon. Akad. Wetensch. Amsterdam **43**, 1171 (1940).

kannte Fälle von Tixotropie in unpolaren Lösungsmitteln an die Anwesenheit kleiner Mengen polarer Wassermoleküle geknüpft sind.

Wenn nun die Flüssigkeit in unregelmäßiger Weise geschüttelt wird, so wird im Hinblick auf die schwachen Kräfte, die hier im Spiele sind, das ionische Gleichgewicht stark beeinflußt und die ganze pseudoretikuläre Struktur dadurch leicht und teilweise zerstört. Im Fall der tixotropen Kolloide ist die für sie charakteristische Struktur wahrscheinlich nicht allein an die Beziehungen zwischen den dispersen Teilchen und dem Dispersionsmittel geknüpft, sondern auch an besondere Gruppenbildungen zwischen den Teilchen selbst, wie dies schon zahlreiche Autoren bemerkt haben. Es ist leicht einzusehen, daß die Bildung dieser Gruppen von der Anwesenheit der erwähnten aktiven Zentren, der Form der Teilchen und anderer physikalischer und chemischer Eigenschaften der Komponenten abhängig ist. Damit wird auch die langsame Einstellung des Strukturgleichgewichts bei mineralischen Suspensionen erklärt, während dies für Ölemulsionen, wie wir in der nächsten Mitteilung sehen werden, nicht zutrifft.

Es handelt sich jetzt darum zu entscheiden, ob bei den tixotropen Suspensionen die langsame Einstellung des Strukturgleichgewichts nur auf die Gruppenbildung zurückzuführen ist oder auch auf die Langsamkeit, mit der sich um die aktiven Zentren die orientierten Schichten bilden. Im ersteren Falle wäre der Unterschied zwischen den Suspensionen, welche Reibungshysteresis zeigen und den anderen leicht erklärlich. Es sind jedoch noch keine Tatsachen bekannt, welche in dieser Hinsicht eine Entscheidung gestatten. Die Bildung und Struktur dieser Gruppierung wird noch eifrig diskutiert. Wir müssen uns daher beschränken, die Erscheinung von einem sehr allgemeinen Gesichtspunkt zu betrachten. Ich möchte nur bemerken, daß aus den schon erwähnten Versuchen von Freundlich, Schmied und Lindauer hervorgeht, daß es notwendig ist, die Anwesenheit aktiver Zentren anzunehmen, um die tixotropen Eigenschaften zu erklären; aus den Beobachtungen der Tabelle I ist hingegen zu schließen, daß die lamellare Reibungsbewegung zwar irgendwelche Änderungen hervorruft, jedoch die Pseudostruktur im großen und ganzen intakt läßt. Das bedeutet, daß die von den aktiven Zentren bedingte Struktur, durch die Lamellarbewegung nicht vollkommen zerstört wird. Wir müssen daher annehmen, daß diese Bewegung nur die mehr peripheren Bindungen mit den Molekülen des Dispersionsmittels zerstört, während die mehr inneren bestehen bleiben oder nur wenig je nach dem Grad der Geschwindigkeit gestört werden.

Das kolloide Teilchen wäre daher von einem zentralen Kern gebildet, der der dispersen Phase angehört und umgeben ist von einer dichten Schicht orientierter Moleküle, die durch die Bewegung deformiert wird. Diese Vorstellung stimmt, wenn auch von einem anderen Gesichtspunkt gesehen, mit der ursprünglichen Hypothese von Hatschek[28]) überein, der die Änderung des Reibungskoeffizienten von einer Deformierung der Teilchen abhängig macht. Nach unserer Vorstellung werden nicht die Teilchen, sondern das sie umgebende Medium deformiert. Die Existenz einer Zone mit plastischen Eigenschaften, welche die Teilchen umgibt, wird auch von Mooney[29]) angenommen, um einige Anomalien bei der Kataphorese zu erklären. Diese Theorie, die offensichtlich plausibel und den experimentellen Tatsachen genügt, kann jedoch zu einiger Kritik in bezug auf die Struktur dieser Lyosphäre Anlaß geben, welche anscheinend nicht fähig ist, allen Strömungen der Flüssigkeit während der Bewegung zu widerstehen. Man könnte daher annehmen, daß die orientierten Moleküle aneinander vorbeiströmen können, ohne die Orientierung zu verlieren oder wenigstens befähigt sind, leicht wieder Bindungen auszubilden mit jenen, welche sie in der Folge begegnen. Der Geschwindigkeitsgrad in der Flüssigkeit beeinflußt jedoch die mittlere Orientierung der Moleküle und die Kraft der Bindungen, welche zwischen beiden Ebenen wirken. Während der lamellaren Bewegung dürften sich die dispersen Teilchen auf parallelen Ebenen schichten, zwischen welchen die orientierten Moleküle des Lösungsmittels wirken.

Es ist noch nicht die Zeit, beim gegenwärtigen Stand unserer Kenntnisse ein Strukturmodell dieser Orientierung zu geben, das exakt begründet wäre. Die gemachten Erfahrungen zwingen uns nur zu der Annahme, daß ein solches existiert, und man kann annehmen, daß der Trennungswiderstand, welcher zwischen beiden Ebenen wirkt, die Tendenz hat, die Orientierung der Moleküle parallel der Bewegungsrichtung der Flüssigkeit zu verschieben. Der Reibungswiderstand wäre daher durch die Einwirkungen, welche die Moleküle einer Ebene auf die der benachbarten ausüben, gegeben, und sein Wert hängt von den Kräften ab, die zwischen den Molekülen wirksam sind,

[28]) E. Hatschek, siehe Fußnote 3.
[29]) M. Mooney, Coll. Symposium Annual VI, 331 (1929).

während ihre Zahl vom Geschwindigkeitsgrad abhängt. Bei gewöhnlichen Flüssigkeiten, wo die Orientierung keine Rolle spielt und die Wirkungen unabhängig vom Geschwindigkeitsgrad sind, ist die Reibungskraft nur proportional zu σ, während im Fall orientierter Moleküle, bei denen die Orientierung mit σ variiert, sie eine komplizierte Funktion dieser Größe sein wird. Im ersteren Fall liegen Newton'sche, im zweiten Nicht-Newton'sche Flüssigkeiten vor.

Zusammenfassung.

Es wird über einige Messungen der inneren Reibung bei 5-, 4-, 3,5- und 2proz. Suspensionen von Bentonit berichtet. Die Messungen wurden mit einem Apparat mit rotierenden Zylindern nach Couette ausgeführt, wobei die Geschwindigkeit des äußeren Zylinders variiert wurde und bei jeder Messung solange gewartet wurde, bis das Viskositätsgleichgewicht erreicht worden war.

Alle untersuchten Suspensionen zeigen eine deutlich ausgeprägte Reibungshysteresis, die mit der Verdünnung zunimmt. Sehr stark ist auch der Einfluß des Geschwindigkeitsgrades auf den mittleren Reibungskoeffizienten. Bei den hohen Konzentrationen sind die Messungen vollkommen reproduzierbar, und die Reibungshysteresis hindert die exakte Messung der inneren Reibung nicht. Sie gestattet vielmehr interessante Beobachtungen über die Tixotropie und Struktur jener Systeme. Bei niederen Geschwindigkeiten wird das Gleichgewicht hingegen erst nach so langer Zeit erreicht, daß die Messungen fast unmöglich werden.

Von besonderem Interesse sind einige Versuche, bei denen die Geschwindigkeit rasch geändert wurde. Diese Messungen führen zu dem Schluß, daß ein Gleichgewicht der Viskosität auch erreicht wird, wenn man die Flüssigkeit dauernd bei verschiedenen Geschwindigkeiten in Bewegung hält. Der scharfe Unterschied, der zwischen der Reibungshysteresis (oder auch der Tixotropie, Rheopexie usw.) und der Änderung der Reibung mit dem Geschwindigkeitsgrad besteht, wird hervorgehoben. Während die Tixotropie von der langsamen Bildung einer inneren Struktur abhängt, ist die Änderung der Reibung, wenn sie auch ihre Ursachen in der Existenz der Struktur hat, unabhängig von ihrer Bildung oder Zerstörung und ist wahrscheinlich rein hydrodynamischer Natur. Es werden auf Grund unserer experimentellen Ergebnisse und des gegenwärtigen Standes der Kenntnisse auf diesem Gebiet Hypothesen über die Struktur dieser Systeme mit besonderer Hinsicht auf die Bindungen zwischen den dispersen Teilchen und den Molekülen des Dispersionsmittels entwickelt.

Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Göttingen (Direktor: Prof. Dr. A. Eucken).

Die Oberflächendiffusion von Kohlendioxyd in aktiven Kohlen.

Von E. Wicke und R. Kallenbach (Göttingen).

(Eingegangen am 8. August 1941)

I. Einführung und Aufgabenstellung.

Durch die Arbeiten von M. Volmer und I. Langmuir wurde die zweidimensionale Beweglichkeit von Partikeln, die an verhältnismäßig glatten Oberflächen adsorbiert sind, zur experimentell sichergestellten Tatsache[1]). Volmer und Mitarbeiter wiesen die Oberflächendiffusion bei aufgedampften Metallatomen an Kristall- und Quarzflächen sowie von Benzophenonmolekülen an Glas, Glimmer und Diamant nach, Langmuir sowie Becker beobachteten Erscheinungen der Oberflächendiffusion von Sauerstoff- und Metallatomen an geheizten Wolframdrähten.

Diese Arbeiten liegen nunmehr über ein Jahrzehnt zurück, ohne daß an nichtglatten Oberflächen, z. B. den üblichen Adsorptionsmitteln Aktivkohle und Kieselgel, die entsprechenden Erscheinungen bisher nachgeprüft worden wären.

Es ist ja auch bei der bekannten Zerklüftung und Inhomogenität dieser „inneren" Oberflächen, die sich zum Teil in der Krümmung der Adsorptionsisotherme, zum Teil in dem Abfall der Adsorptionswärme mit steigender Belegungsdichte bemerkbar macht, nicht ohne weiteres eine Beweglichkeit adsorbierter Gaspartikeln anzunehmen. Wenn überhaupt, so dürfte in diesen Fällen eine Oberflächendiffusion nur unter Überwindung erheblicher Potentialwälle möglich sein, deren Höhe einen beträchtlichen Bruchteil der Adsorptionswärme ausmachen dürfte.

[1]) Zusammenfassender Bericht über diese Arbeiten bei M. Volmer, Trans. Faraday Soc. **28**, 359 (1932).

Tatsächlich sind in den letzten Jahren Anzeichen für das Vorhandensein von Oberflächendiffusion in porösen Stoffen gefunden worden. So berichten Riesenfeld und Chang[2]), daß bei ihren Versuchen zur Trennung von O_2 und CO_2 mittels Diffusion durch porösen Ton der theoretische — auf dem Unterschied der mittleren Molekulargeschwindigkeiten beruhende — Trenneffekt bei weitem nicht erreicht wurde und daß hierfür wahrscheinlich eine zusätzliche Oberflächendiffusion des CO_2 verantwortlich zu machen sei. — Kürzlich veröffentlichte der eine von uns vorläufige Diffusionsmessungen von CO_2 durch einzelne Körner aktiver Kohle[3]), deren geringer Temperaturkoeffizient nur durch das Vorhandensein teilweiser Oberflächendiffusion erklärt werden konnte. Theoretisch hat sich bisher allein Damköhler[4]) mit einer Abschätzung des Anteils der Oberflächendiffusion am Gastransport in porösen Adsorbentien befaßt.

In der vorliegenden Arbeit konnte das Vorhandensein von Oberflächendiffusion an aktiver Kohle einwandfrei festgestellt werden. Zur Entscheidung wurden die Druck- und Temperaturabhängigkeit des stationären Gastransportes durch einzelne, eingekittete Kohlekörner herangezogen.

Die Versuchstechnik bestand darin, daß an der einen freien Stirnfläche der zylinderförmigen Körner ein Strom von $N_2 + CO_2$ mit stets gleichem Partialdruck von etwa 100 mm CO_2 vorbeigeführt wurde, während an der gegenüberliegenden Stirnfläche des Korns ein N_2-Strom konstanter Geschwindigkeit vorbeistrich, der die hindurchdiffundierte CO_2-Menge wegführte. Diese wurde dann in einer empfindlichen, differential arbeitenden Wärmeleitfähigkeitsanordnung bestimmt. Es wurde sorgfältig auf Druckgleichheit zu beiden Seiten des Korns geachtet. Der Gesamtdruck wurde — bei gleichbleibendem Partialdruck des CO_2 — von 760 bis 100 mm, die Temperatur von 0° bis 300° C verändert.

An dem Gesamttransport durch das eingekittete Korn beteiligen sich im allgemeinen drei Diffusionsarten:

1. Die normale Diffusion des adsorbierbaren Gases im Trägergas. Diese tritt auf in den Poren, deren Durchmesser groß ist gegenüber der mittleren freien Weglänge der adsorbierbaren Gasmolekeln.

2. Die Knudsen'sche Molekularströmung in den Poren, deren Durchmesser klein ist gegenüber der mittleren freien Weglänge.

3. Die Oberflächendiffusion der adsorbierbaren Moleküle an den Porenwandungen.

Im Prinzip tritt hierzu noch eine vierte Transportart, nämlich die Diffusion durch molekulare Spalte, deren Durchmesser so gering ist, daß sich die Zonen der Adsorptionskräfte von beiden Seiten her überdecken, in denen also keine Knudsen'sche Diffusion mehr möglich ist. Diese Transportart, die der bekannten „Korngrenzendiffusion" in Legierungen und dergleichen entspricht, dürfte jedoch wegen ihres verhältnismäßig hohen Diffusionswiderstandes für den Gesamttransport kaum ins Gewicht fallen, so daß sie von vornherein vernachlässigt werden soll. — Für jede dieser Diffusionsarten läßt sich der Charakter ihrer Druck- und Temperaturabhängigkeit voraussagen. Aus dem Vergleich dieser theoretischen Angaben[5]) mit der gemessenen Druck- und Temperaturabhängigkeit des Gesamttransportes ergibt sich bei den untersuchten technischen Aktivkohlen zwangsläufig ein beträchtlicher Anteil an Oberflächendiffusion.

Einen weiteren, eindeutigen Hinweis auf das Vorhandensein von Oberflächendiffusion lieferte folgender, einfacher Versuch: Stellt man beide Gasströme ab, so daß sich auf der einen Seite des Korns reiner N_2, auf der anderen ein Gemisch von N_2 und CO_2 in Ruhe befinden, so steigt bei den technischen Aktivkohlen der Druck auf der N_2-Seite an, während er bei den anderen Diffusionsproben, dem Unterschied der Molekulargeschwindigkeiten entsprechend, auf der Seite des Gemisches zunimmt. Diese statische Methode eignet sich zur schnellen Entscheidung, ob bei einem porösen Stoff beträchtliche Oberflächendiffusion auftritt. Ihre Ergebnisse stimmten qualitativ mit den aus der Druck- und Temperaturabhängigkeit erhaltenen überein.

Wenn somit auch die Tatsache der Oberflächendiffusion einwandfrei nachgewiesen werden konnte, so muß doch darauf hingewiesen werden, daß auf die mitgeteilten Kurven und numerischen Werte kein zu großes quantitatives Gewicht gelegt werden darf. Dies gilt insbesondere für die Kurven der Temperaturabhängigkeit und ist hauptsächlich darauf zurückzuführen, daß es uns trotz vieler Bemühungen nicht gelungen ist, einen gleichzeitig dichten und genügend temperaturbeständigen Kitt zur Einkittung der Diffusionskörner zu finden (Näheres S. 150). Eine zweite Beschränkung liegt in dem Meßprinzip begründet. Durch Messung an einzelnen Körnern

[2]) E. H. Riesenfeld und T. L. Chang, Ark. Kem. Mineral. Geol. Ser. A **12**, Nr. 19 (1937), ref. nach Chem. Zbl. **1938** I, 1090.

[3]) E. Wicke, Kolloid-Z. **93**, 129 (1940).

[4]) G. Damköhler, Z. physik. Chem. Abt. A **174**, 222 (1935).

[5]) Im Zusammenhang mit Messungen an Diffusionsproben wie Glas, Ton u. dgl., an denen die eine oder andere Diffusionsart nachweislich nicht auftritt.

erhält man natürlich nur Einzelergebnisse und kann über die für eine bestimmte Art aktiver Kohle geltenden Durchschnittswerte nichts aussagen. Die hierfür geeigneten Methoden müßten erst noch entwickelt werden.

Trotz dieser notwendigen Einschränkungen halten wir den Nachweis der Oberflächendiffusion an aktiven Kohlen für wichtig genug, um hierüber zu berichten. Die Bedeutung dieses Befundes dürfte jedoch weniger auf dem Gebiet der Adsorptionstechnik liegen als vielmehr auf dem der heterogenen Katalyse. Hier dürfte z. B. der Nachweis von Oberflächendiffusion an porösen Kontakten zu einer Reihe neuer und wichtiger Gesichtspunkte führen.

II. Theoretische Grundlagen.

1. Die Berücksichtigung des Porengefüges.

Das gesamte innere Porengefüge eines Adsorbenskorns läßt sich auffassen als eine Unzahl hintereinander- und parallelgeschalteter kleinster Porenstückchen, die jedes für sich geradlinig (Länge x) und mit gleichbleibendem Querschnitt f verlaufen. Für den Gastransport durch ein solches Porenstückchen gilt bei gewöhnlicher Diffusion (je Zeiteinheit und Einheit des Konzentrationsgefälles):

$$\frac{\dot{n}_{gi}}{\Delta c_i} = D_g \cdot \frac{f_{gi}}{x_{gi}}, \tag{1}$$

bei Knudsen'scher Molekularströmung:

$$\frac{\dot{n}_{k\mu}}{\Delta c_\mu} = D_{k\mu} \cdot \frac{f_{k\mu}}{x_{k\mu}}. \tag{2}$$

Für die dem Transport im Porenraum parallellaufende Oberflächendiffusion gilt in beiden Fällen:

$$\frac{\dot{n}_{o\nu}}{\Delta c_{o\nu}} = D_o \cdot \frac{s_{o\nu}}{x_{o\nu}} \tag{3a}$$

(s = Porenumfang) oder mit $\Delta c_{o\nu} = B \cdot \Delta c_\nu$ (Adsorptionsisotherme):

$$\frac{\dot{n}_{o\nu}}{\Delta c_\nu} = D_o B \cdot \frac{s_{o\nu}}{x_{o\nu}}. \tag{3}$$

Der Gesamttransport setzt sich entsprechend dem Porengefüge des Korns aus einer großen Zahl der Ausdrücke (1) bis (3) zusammen. Zur Auswertung der Messungen bestehen nun grundsätzlich zwei Möglichkeiten. Entweder man begnügt sich mit den Formeln (1) bis (3) und kombiniert sie an Hand der Meßergebnisse so miteinander, daß sich die gefundene Druck- und Temperaturabhängigkeit ergibt — was weitgehend willkürfrei möglich ist — oder aber man macht von vornherein Annahmen über das Porengefüge des Korns und leitet aus (1) bis (3) zunächst kompliziertere Formeln ab, die man dann mit den Messungen vergleicht. Wir wählen den ersten Weg, da der zweite, obwohl komplizierter, doch zu denselben und zu keinen darüber hinausgehenden Ergebnissen führt.

Der zweite Weg soll hier kurz skizziert werden. Man macht zweckmäßig zwei einander entgegengesetzte Annahmen über das Porengefüge, zwischen denen der tatsächliche Porenbau liegen muß. Diese Annahmen sind:

1. Das Korn ist lediglich in Transportrichtung von Poren (Längsporen) durchzogen, in deren Porenraum sich gewöhnliche Diffusion und Knudsen'sche Molekularströmung stückweise abwechseln und an deren Wandung Oberflächendiffusion stattfindet. Porenverzweigungen und Querverbindungen zwischen den einzelnen Längsporen kommen nicht vor. Unter diesen Voraussetzungen lautet der Ausdruck für den Gesamttransport:

$$\frac{\dot{n}}{\Delta c} = \sum_{\pi} \frac{1}{\sum_{i} \frac{1}{D_g \cdot \frac{f_{gi}}{x_{gi}} + D_o B \frac{s_{gi}}{x_{gi}}} + \sum_{\nu} \frac{1}{D_{k\nu} \frac{f_{k\nu}}{x_{k\nu}} + D_o B \frac{s_{k\nu}}{x_{k\nu}}}}, \tag{4}$$

wobei $\sum_i$ über alle Stückchen einer Längspore mit gewöhnlicher Diffusion, $\sum_\nu$ über alle Stückchen dieser Pore mit Knudsen'scher Strömung und $\sum_\pi$ über alle Längsporen des Korns zu erstrecken ist.

2. Das Porengefüge ist in keiner Richtung ausgezeichnet. Senkrecht zur Transportrichtung sind soviel Verzweigungen und Querverbindungen vorhanden, daß die Konzentration des diffundierenden Gases an allen Stellen eines Kornquerschnitts dieselbe ist. Man denkt sich nun das Korn durch eine Anzahl Querschnitte senkrecht zur Transportrichtung derart unterteilt, daß die Porenstückchen in den einzelnen Kornscheiben als geradlinig und von gleichbleibendem Querschnitt angesehen werden können, in deren Gasraum entweder gewöhnliche Diffusion oder Knudsen'sche Strömung und an deren Wandung Oberflächendiffusion stattfindet. Diese Vorstellung führt für den Gesamttransport zu dem Ausdruck:

$$\frac{\dot{n}}{\Delta c} = \frac{1}{\sum_{\sigma} \frac{x_\sigma}{D_g \cdot \sum_i f_{gi} + \sum_\nu D_{k\nu} f_{k\nu} + D_o B \cdot \sum_{i,\nu} (s_{gi} + s_{k\nu})}}, \tag{5}$$

in dem x_σ die Dicke der einzelnen Kornscheiben bedeutet und Σ_σ über alle Kornscheiben zu erstrecken ist.

Um mit einer der Formeln (4) oder (5) die Meßergebnisse wiedergeben zu können, muß man Vereinfachungen vornehmen, die letzten Endes zu demselben Ergebnis führen, wie der erste, oben schon angedeutete einfachere Weg.

Sieht man von den Porenverhältnissen ab, so gilt für den Gesamttransport die Gleichung:

$$\frac{\dot{n}}{\Delta c} = D_i \cdot \frac{F}{d} \qquad (6)$$

(F = Querschnitt, d = Dicke des Korns), worin D_i den schon früher eingeführten[6]), effektiven inneren Diffusionskoeffizienten bedeutet, und der im folgenden an Hand der Meßergebnisse und der Formeln (1) bis (3) bzw. (4) und (5) in seine Bestandteile zerlegt werden soll.

2. Die Druckabhängigkeit der Diffusionsarten.

Aus gaskinetischen Überlegungen ergibt sich bekanntlich für den Koeffizienten der gewöhnlichen Diffusion Proportionalität mit $1/p$ [vgl. Gl. (9)], während der Koeffizient der Knudsenschen Strömung unabhängig vom Gasdruck ist. Ebenso kann der Koeffizient der Oberflächendiffusion als unabhängig vom Gesamtdruck angesehen werden, da der Partialdruck des adsorbierbaren Gases (CO_2) stets konstant gehalten wird und eine Mischadsorption mit dem Trägergas (N_2) nur in verschwindendem Maße auftritt.

Der Koeffizient der gewöhnlichen Diffusion nimmt also mit abnehmendem Druck zu. Gleichzeitig vermindert sich jedoch die Zahl der Poren, in denen diese Diffusion stattfindet, da immer mehr dieser Poren zur Knudsen'schen Strömung übergehen[7]). Der Koeffizient der Gesamtdiffusion wird also bei genügend hohen Drucken linear mit $1/p$ ansteigen, bei niederen Drucken dagegen immer weniger druckabhängig werden.

3. Die Temperaturabhängigkeit der Diffusionsarten.

Aus der gaskinetischen Formel

$$D_g = 1/3\, \Lambda\, \bar{u} \qquad (7)$$

(Λ = mittlere freie Weglänge, $\bar{u}$ = mittlere Molekulargeschwindigkeit), folgt mit

$$\Lambda = \frac{v}{N_L \pi \sigma^2 (1 + C/T)} \qquad (8)$$

(v = Molvolumen, σ = Moleküldurchmesser, C = Sutherland-Konstante), bzw.

$$\Lambda = \frac{R \cdot T}{p\, N_L \pi \sigma^2 (1 + C/T)} \qquad (8a)$$

und

$$\bar{u} = 2\sqrt{\frac{2RT}{\pi M}}$$

die Abhängigkeit:

$$D_g = \text{konst.} \frac{1}{p} \cdot \frac{T^{2,5}}{C + T}. \qquad (9)$$

Die Sutherland-Konstante beträgt für CO_2:C_1 = 274° abs. und für N_2:C_2 = 118° abs. (Landolt-Börnstein). Führt man in (9) für das Gemisch näherungsweise $C = \sqrt{C_1 \cdot C_2} = 180°$ ein, so ergibt sich, daß man diese Beziehung in dem untersuchten Temperaturgebiet mit guter Näherung durch

$$D_g = \text{konst.} \frac{1}{p} \cdot T^{1,75} \qquad (10)$$

ersetzen kann.

Der Knudsen'sche Diffusionskoeffizient besitzt die Temperaturabhängigkeit:

$$D_k = 2/3\, r \cdot \bar{u} = \text{konst.}\ T^{0,5} \qquad (11)$$

(r = Porenradius).

Die Erscheinung der Oberflächendiffusion beruht bekanntlich darauf, daß die an der Oberfläche adsorbierten Moleküle auf dieser eine gewisse Beweglichkeit besitzen. Zwar befinden sie sich zum weitaus größten Teil an bestimmten Stellen der Oberfläche mit bevorzugten adsorptiven Kräften, doch ist auch zwischen diesen einzelnen Zentren noch innerhalb des Adsorptionskraftfeldes der Oberfläche ein Übergang möglich. Diese Übergänge führen über die zwischen benachbarten Zentren liegenden mehr oder weniger hohen Potentialschwellen. Die Differenz der mittleren Energien aller Moleküle, die sich im Zeitmittel auf solchen Potentialschwellen befinden, gegenüber der mittleren Energie der anderen adsorbierten Moleküle[8]), bezeichnen wir als mittlere Sattelenergie[9]) E_s. Beim Vorhandensein von Oberflächendiffusion muß also $E_s < Q_a$ sein (Q_a = Adsorptionswärme), da bei $E_s \geq Q_a$ die Moleküle beim Versuch des Überganges desorbiert würden.

Für die Temperaturabhängigkeit des Koeffizienten der Oberflächendiffusion ist in der Hauptsache die mittlere Sattelenergie E_s maßgebend.

[6]) E. Wicke, Kolloid-Z. **93**, 129 (1940).

[7]) Wir rechnen hier nur mit den beiden Extremfällen gewöhnliche Diffusion und Knudsen'sche Strömung, da die Verhältnisse im Übergangsgebiet zu kompliziert sind, um auch nur annäherungsweise berücksichtigt werden zu können.

[8]) Statt dessen kann man auch die mittlere Energie aller adsorbierten Moleküle nehmen, da der Bruchteil der Moleküle auf den Potentialschwellen nur gering ist.

[9]) Dies ist also die für die Oberflächendiffusion wirksame mittlere Sattelenergie.

Hierzu tritt noch ein statistischer Faktor $f'(T)$, dessen Temperaturabhängigkeit etwa $T^{0,5}$ bis $T^{1,5}$ betragen dürfte (vgl. unten). Es wird also:

$$D_0 = f'(T) \cdot e^{-\frac{E_S}{RT}}. \qquad (12)$$

Der Faktor $f'(T)$ berücksichtigt im wesentlichen die Wahrscheinlichkeit, mit der ein adsorbiertes Molekül eine für einen Übergang geeignete Potentialschwelle findet. Diese Wahrscheinlichkeit wird in erster Näherung proportional sein dem Ausdruck $^1/_2\, \Lambda_0 \cdot \bar{u}_0$, worin Λ_0 die mittlere freie Weglänge und $\bar{u}_0$ die mittlere Molekulargeschwindigkeit einer adsorbierten Partikel bedeuten. Dieser Ausdruck stellt nämlich in Analogie zu Gl. (7) den Koeffizienten der Oberflächendiffusion an einer ideal glatten Oberfläche (ohne Potentialschwellen) dar[10]). $\bar{n}_0$ ist nun proportional $\sqrt{\frac{T}{M}}$; auch Λ_0 nimmt mit steigender Temperatur zu, und zwar insbesondere wegen der mit steigender Temperatur infolge der geringeren Belegungsdichte abnehmenden Zahl der Zusammenstöße zwischen adsorbierten Molekülen. Insgesamt dürfte daher die Temperaturabhängigkeit von $f'(T)$ zwischen $T^{0,5}$ und $T^{1,5}$ liegen.

Außer dem Diffusionskoeffizienten ist für die Temperaturabhängigkeit des durch Oberflächendiffusion bewirkten Gastransportes der Faktor B zwischen Oberflächen- und Gaskonzentration maßgebend [vgl. Gl. (3)]. Für B gilt analog zu (12):

$$B = f''(T) \cdot e^{\frac{Q_a}{RT}}, \qquad (13)$$

(Q_a = mittlere Adsorptionswärme bei der Temperatur T). Für die Temperaturabhängigkeit des Faktors $f''(T)$ kann aus Messungen der Adsorptionswärme lediglich ausgesagt werden, daß sie in einer kleinen (positiven oder negativen) Potenz von T besteht.

Die Temperaturabhängigkeit des Gastransportes durch Oberflächendiffusion wird also insgesamt:

$$D_0 \cdot B = f(T) e^{-\frac{Q_a - E_S}{RT}}, \qquad (14)$$

worin $f(T)$ mit T^0 bis T^2 gehen dürfte.

Mit steigender Temperatur nimmt die Adsorptionswärme Q_a bekanntlich ab, während E_S, die mittlere Höhe der von den adsorbierten Molekülen überwindbaren Potentialschwellen, zunimmt. Mit steigender Temperatur gleichen sich also Q_a und E_S immer mehr einander an, bis schließlich $E_S = Q_a$ wird. Bei dieser Temperatur hört dann die Oberflächendiffusion im eigentlichen Sinne auf. Da die Oberflächendiffusion jedoch um so langsamer abnimmt, je geringer $Q_a - E_S$ wird, dürfte diese Temperatur beträchtlich hoch liegen. Jedenfalls wird sich die Oberflächendiffusion noch bei Temperaturen bemerkbar machen, bei denen von merklicher Adsorption nicht mehr gesprochen werden kann, da die adsorbierte Menge mit $e^{\frac{Q_a}{RT}}$ wesentlich stärker abnimmt als die Oberflächendiffusion.

Aus dem Vorstehenden ist ersichtlich, daß die Temperaturabhängigkeit der Diffusionsarten verhältnismäßig kompliziert ist und vor allem nicht so genau angegeben werden kann wie ihre Druckabhängigkeit. Dieser Eindruck wird bei der Diskussion der Meßergebnisse noch verstärkt werden. Wir stützen uns beim Nachweis der Oberflächendiffusion daher hauptsächlich auf die Druckabhängigkeit.

III. Apparatur und Meßmethode.

1. Angaben über das Versuchsmaterial.

Als Meßgase wurden reiner Stickstoff und ein Gemisch von Kohlendioxyd und Stickstoff benutzt, bei dem der Partialdruck des CO_2 unabhängig vom Gesamtdruck auf 100 mm gehalten wurde. Die Strömungsgeschwindigkeit des N_2 war bei sämtlichen Messungen 0,12 ccm NTP/sec[11]). Die Geschwindigkeit des Gasgemisches betrug maximal 1,90 ccm NTP/sec und minimal 0,25 ccm NTP/sec.

Adsorbentien waren verschiedene Sorten aktiver Kohle, Ton und Glas. Die Bezeichnungen lehnen sich an die schon früher benutzten an, soweit es sich um das gleiche Material handelt.

Kohle A und S, abgekürzt KA und KS von der Deutschen Aktivkohlegesellschaft, sowie Kohle M = KM von der Firma Merck sind bereits früher verwendet worden.

Mit T wurde ein engporiger Ton bezeichnet, der in Form von Hohlzylindern als Unterlage für das Wickeln von elektrischen Öfen dient.

G_3 ist die handelsübliche Bezeichnung für ein Filter aus Jenaer Geräteglas von genormter Porosität.

Für die Versuche wurden besonders zylindrische Kohlekörner KA und KS ausgesucht. KM hatte Komprettenform, und T wurde aus einer Tonscherbe zylindrisch gefeilt.

Als Kitt wurde allgemein eine bis über 200° temperaturbeständige Bakelitpaste P der Bakelitgesellschaft m. b. H., Berlin-Erkner, verwendet. Die betreffenden Flächen der Körner und der Glaswandung erhielten einen dünnen Anstrich mit der Paste und mußten dann bei ca. 50° zwei Stunden lang trocknen. Dieses Bestreichen wurde mit einer etwas größeren Menge wiederholt, das Material getrocknet und danach das Korn in das Glasrohr gepreßt. Das eingekittete Korn mußte noch 8 Stunden auf 80° erwärmt werden, bis der Kitt gehärtet war und das Korn verwendet werden konnte.

In einem Falle, bei der Messung der Temperaturabhängigkeit der Diffusion bis 300° an KM, fand ein nur beschränkt verwendungsfähiger, feuerbeständiger

[10]) Vgl. hierzu G. Damköhler, Z. physik. Chem. Abt. A **174**, 228 (1935) sowie P. Clausing, Ann. Physik **7**, 560f. (1930).

[11]) NTP bedeutet: bei Normaldruck und -temperatur, d. h. bezogen auf 0° C und 760 mm.

Magnesiakitt (Ofenkitt) Anwendung. Vor der Verwendung wurden die Körner ein bis zwei Stunden im Hochvakuum bei 150° C ausgeheizt. Über die Einwirkung von Kittung und Temperatur auf das Adsorbenskorn vgl. S. 150.

In Tabelle I sind die geometrischen Angaben über die verschiedenen Diffusionsproben zusammengestellt.

Spalte D gibt als rohes Maß für die Durchlässigkeit des porösen Materials das Absinken der Strömungsgeschwindigkeit von CO_2 bei einem Überdruck von 15 mm Hg in Bruchteilen der Strömungsgeschwindigkeit von 0,42 ccm NTP/sec ohne Widerstand.

Tabelle I.

Adsorbens	Dicke d (mm)	Durchmesser (mm)	Fläche F (qmm)	F/d (cm)	D
KA_1	1,6	3,5	9,6	0,60	0,53
KA_2	2,5	3,5	9,6	0,38	0,36
KA_3	1,7	3,8	11,4	0,67	0,51
KS_1	1,8	3,7	10,8	0,60	0,16
KS_2	1,2	3,7	10,8	0,90	0,35
KM_1	5,7	12,0	113	1,98	0,89
KM_2	5,7	12,0	113	1,98	0,95
T_1	3,6	4,1	13,2	0,37	0,04
G_3	2,4	9,0	63,8	2,66	0,98

2. Meßanordnung.

In einem Diffusionsgefäß (Fig. 2a und 2b) wurden an den Basisflächen eines in ein Glasrohr eingekitteten zylindrischen Adsorbenskorns ein N_2-Strom und ein CO_2-N_2-Gemisch mit bekannter Strömungsgeschwindigkeit so vorbeigeführt, daß der Druck auf beiden Flächen des Korns derselbe blieb. Dieses erreichte man mit Hilfe eines empfindlichen Differentialmanometers mit Glyzerinfüllung (Fig. 2a). Durch das Korn diffundierte nun CO_2 in den N_2-Strom hinein und wurde von diesem in ein Wärmeleitfähigkeitsgefäß (Fig. 3) mitgeführt und dort mengenmäßig bestimmt.

Fig. 1 zeigt die gesamte Apparatur schematisch. Aus den Bomben gelangten die Gase durch Bullerventile und enge Kapillaren in Strömungsmanometer (nicht gezeichnet), mit denen die Geschwindigkeit der Gase und der CO_2-Gehalt des Gemisches eingestellt wurden. Die Kapillaren verhinderten die Übertragung der Druckstöße in den Bullerventilen auf die Strömungsmanometer. Das Gasgemisch trat dann ebenso wie der reine N_2-Strom durch einen Dreiweghahn (1 bzw. 2), der mit der Atmosphäre verbunden werden konnte, und ein Feinregulierventil (V_1 bzw. V_2) in zwei U-Rohre zur Trocknung und Reinigung. Aus den U-Rohren gelangten die Gase durch Dreiweghähne in die eigentliche Meßapparatur. Vom Dreiweghahn 3 konnte der N_2-Strom durch das Wärmeleitfähigkeitsgefäß W_1 und den Hahn 6 in das Diffusionsgefäß D eintreten, dann durch Hahn 7 in das zweite Wärmeleitfähigkeitsgefäß W_2 und durch die Hähne 9 und 10 entweder ins Freie oder in die künstliche Atmosphäre geführt werden. Die künstliche Atmosphäre faßte etwa 120 Liter und wurde zu den Versuchen unterhalb Atmosphärendruck benutzt. Die beiden Wärmeleitfähigkeitsgefäße konnten über Hahn 8 miteinander verbunden werden. Das Gasgemisch gelangte vom Dreiweghahn 4 aus gleich in das Diffusionsgefäß und von dort über die Feinregulierhähne 11 und 12 ins Freie oder in die künstliche Atmosphäre. Zwischen den beiden Austrittsleitungen befand sich das bereits obenerwähnte Differentialmanometer mit Glyzerinfüllung. Dieses konnte mittels des Dreiweghahnes 13 und des Hahnes 14 abgeschlossen, und so die beiden Leitungen durch den Dreiweghahn 13 direkt miteinander verbunden werden.

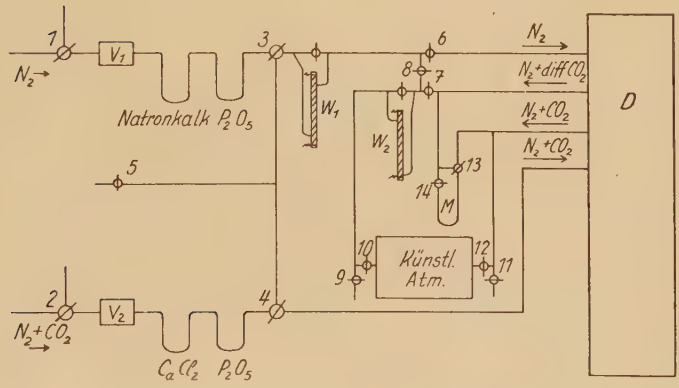


Fig. 1. Gesamtapparat (schematisch).

3. Das Diffusionsgefäß.

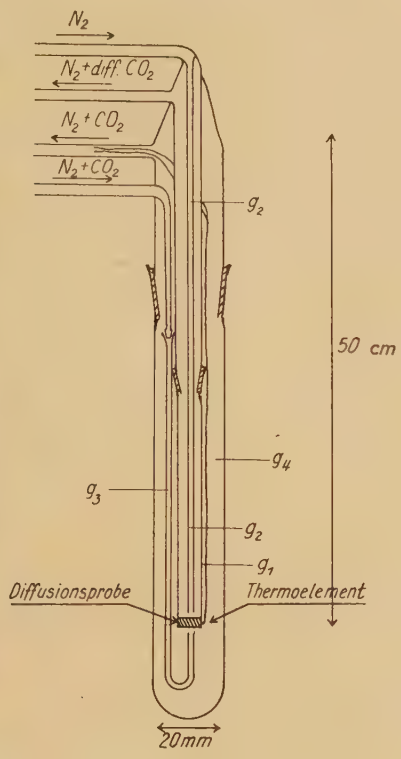
Das Diffusionsgefäß D (Fig. 2a und 2b) war so gebaut, daß die Adsorbenskörner leicht ausgewechselt werden konnten. Es bestand aus einem Rohrsystem, das durch 4 Zu- und Ableitungsrohre für die Gasströme mit der Apparatur verbunden war, mit drei Schliffen und den entsprechenden Gegenstücken g_1, g_3 und g_4. In das Rohr g_1 war das Adsorbenskorn eingekittet. Durch das innere Rohr g_2 (innerer Durchmesser 2 mm) wurde der N_2-Strom bis auf 2 mm an die obere freie Fläche des Korns herangebracht. Andererseits wurde das Gasgemisch durch das Rohr g_3 (innerer Durchmesser 2 mm) in gleicher Weise an die untere Fläche des Korns herangeführt. Es verließ das Diffusionsgefäß durch den äußeren Mantel g_4 (innerer Durchmesser 18 mm), während der N_2-Strom, beladen mit der durch das Korn diffundierten CO_2-Menge, durch das Rohr g_1 fortströmte. Bei den Kompretten M war der untere Teil des Rohres g_1 auf 12 mm geweitet. Die Glasfritte G_3 wurde direkt an das Rohr g_1 angeschmolzen.

4. Das Wärmeleitfähigkeitsgefäß.

Die beiden Wärmeleitfähigkeitsgefäße (W_1 und W_2) waren gleichartig gebaut. Ein Gefäß bestand aus einem Glasrohr von 7 mm Innendurchmesser und 15 cm Länge (vgl. Fig. 3). Am unteren Teil war ein kurzes Stück Glaskapillarrohr angeschmolzen, am oberen ein 5 mm weites Glasrohr mit einer Verengung an der Anschmelzstelle. In dieses Rohr konnte ein passendes Kapillarrohr eingeführt werden, das auf der Verengung aufsaß. In das Gefäß wurde ein 10 cm langer Platindraht von 0,02 mm Durchmesser zwischen Platinelektroden mittels einer Stahlspirale ausgespannt[12]). Diese Konstruktion erleichterte das Aus-

[12]) An der oberen Elektrode waren in 3 cm Abstand kleine Glasperlen mit Häkchen angeschmolzen, in denen die 1 cm lange Stahlspirale befestigt war. Dieses geschah, um den Stromdurchgang durch die Spirale und damit unerwünschte Thermospannungen zu vermeiden.

2a



2b

Fig. 2a und 2b. Diffusionsgefäß. Ansicht und schematische Zeichnung.

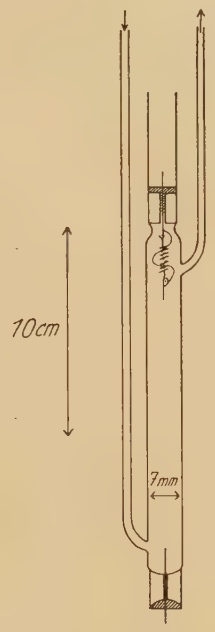


Fig. 3. Wärmeleitfähigkeitsgefäß.

wechseln der Meßdrähte und ermöglichte eine gute Zentrierung. Beide Wärmeleitfähigkeitsgefäße tauchten samt Zu- und Ableitung in einen eisernen Mantel mit Quecksilberfüllung, die gleichzeitig als elektrischer Anschluß diente. Der zweite Anschluß an den Stromkreis erfolgte durch Quecksilber in dem Glasrohr oberhalb des Kapillarrohrstückchens.

5. Die elektrische Schaltung.

Die Messung der Widerstandsänderung der Wärmeleitfähigkeitsgefäße erfolgte in einer Brückenschaltung (Schaltskizze Fig. 4). Die Platindrähte von W_1 und W_2 hatten unter den Versuchsbedingungen im N_2-Strom einen Widerstand von 56 und 57 Ohm. Sie wurden mit den Widerständen R_1 und R_2 von 53 und 54 Ohm roh auskompensiert. Die geringen CO_2-Konzentrationen, die in den Stickstoff hineindiffundierten, erforderten die genaue Messung von Bruchteilen von Ohm. Dieses erreichte man dadurch, daß den Normalwiderständen von 3 Ohm, die zusätzlich in den Stromkreis geschaltet waren, die Regulierwiderstände (0 bis 10 000 Ohm) R_3 und R_4 parallel geschaltet wurden. Die Einschaltung von R_3 und R_4 erniedrigte die Normalwiderstände von 3 Ohm um einen gewissen Betrag $\Delta W = 3 - W_g$, wobei W_g durch $W_g = \frac{3R}{R+3}$ gegeben ist.

Als Nullinstrument diente ein empfindliches Spiegelgalvanometer (5,5 Ohm innerer Widerstand). Der Widerstand R_3 fand nur zur Einstellung des Nullpunktes der Analysenapparatur Verwendung.

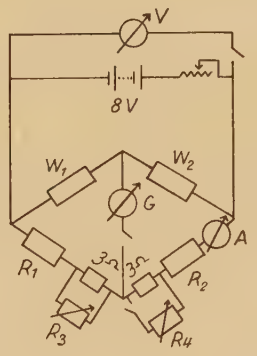


Fig. 4. Elektrische Meßanordnung.

Hierzu wurde durch beide W-Gefäße ein N_2-Strom geschickt und bei abgeschaltetem R_4 das Galvanometer auf den Nullpunkt eingestellt. Die Messung der diffundierten CO_2-Menge in W_2 erfolgte als Differenzmessung gegenüber dem W_1-Gefäß mit reinem N_2 unter Änderung von R_4. Das Ampèremeter A war bei allen Messungen auf eine Heizstromstärke von 0,05 Amp. einreguliert.

Eine weitere Möglichkeit der Messung von Widerstandsänderungen des W_2-Gefäßes bestand in der Ablesung der Skalenteile des Galvanometers bei abgeschaltetem R_4.

Zwischen beiden Methoden bestand ein linearer Zusammenhang, der durch einige Vergleichsmessun-

gen gefunden wurde:

1 Sktl. (cm) = 0,00136 Ohm (bei 0,05 Amp.).

Im allgemeinen wurden bei der Messung geringer Konzentrationen Widerstandsänderungen und Skalenteilausschläge gleichzeitig ermittelt. Bei höheren CO_2-Konzentrationen wurden wegen der Empfindlichkeit des Galvanometers nur Änderungen des Widerstandes gemessen.

6. Eichung des Wärmeleitfähigkeitsgefäßes.

Die Bestimmung des Absolutwertes der CO_2-Konzentration im N_2-Strom bei der Diffusion durch das Adsorbenskorn erfolgte durch eine Eichmessung unter Versuchsbedingungen. Der N_2-Strom wurde mit der Strömungsgeschwindigkeit von 0,12 ccm NTP/sec durch W_1 und dann über destilliertes festes CO_2 innerhalb des Temperaturbereiches von —118° C bis —145° C geschickt. Durch das auf 0° C gehaltene W_2-Gefäß gelangte der Gasstrom ins Freie. Die Temperaturen wurden mit Hilfe eines teilweise in flüssige Luft getauchten Aluminiumblocks eingestellt und konnten auf diese Weise genügend lange konstant gehalten werden. Die Temperaturablesung geschah mit einem in den Aluminiumblock eingeführten Pentanthermometer.

Es wurden nun die Widerstandsänderungen bei den entsprechenden Temperaturen gemessen. Einige Messungen wurden auch bei einer größeren Strömungsgeschwindigkeit (0,31 ccm NTP/sec) durchgeführt. Sie zeigten keine Abweichungen und bewiesen, daß sich der N_2-Strom mit dem vollen Sättigungsdruck des CO_2 beladen hatte.

Anschließend erfolgte unter den gleichen Bedingungen die Aufnahme einer Dampfdruckkurve des CO_2 im Temperaturbereich von —110 bis —130° C.

Der Vergleich der vorher aufgenommenen Widerstandsänderungen bzw. Skalenteilausschläge mit dem bei gleicher Temperatur bestimmten CO_2-Dampfdruck ergab die in Fig. 5 dargestellte Eichkurve.

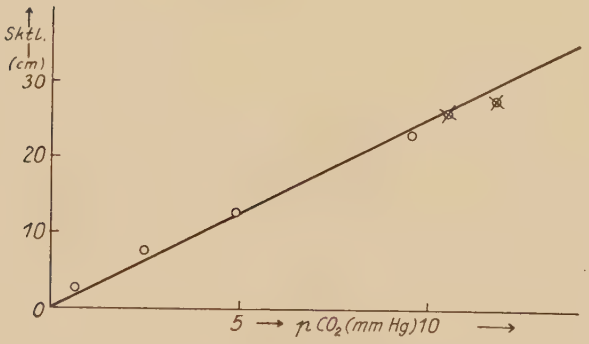


Fig. 5. Eichkurve der elektrischen Meßanordnung für CO_2-Partialdrucke. ⊙ = N_2-Strömungsgeschwindigkeit 0,12 ccm NTP/sec; ⊗ = N_2-Strömungsgeschwindigkeit 0,31 ccm NTP/sec.

Ergebnis der Eichung für N_2-Strömungsgeschwindigkeit 0,12 $\frac{\text{ccm NTP}}{\text{sec}}$ bei 0° C:

$$1\ \text{Sktl.(cm)} = 0{,}00136\ \text{Ohm} = 6{,}36 \cdot 10^{-5}\ \frac{\text{ccm NTP}}{\text{sec}}\ CO_2. \quad (15)$$

7. Meßverfahren der Druck- und Temperaturabhängigkeit der Gesamtdiffusion.

Bei den Druckmessungen war es zur Konstanthaltung des Druckes erforderlich, die Meßgase in die künstliche Atmosphäre zu leiten und bei der Einstellung der Strömungsgeschwindigkeit der Tatsache eines vom Meßdruck abhängigen Druckgefälles hinter den Strömungsmanometern Rechnung zu tragen. Dieses geschah mittels der Feinregulierventile V_1 und V_2[13]). Die Meßgase wurden zuerst durch die Strömungsmanometer geschickt und durch die Dreiweghähne 1 und 2 ins Freie geleitet. Die Strömungsgeschwindigkeit und das Mischungsverhältnis (100 mm Hg CO_2) wurden eingestellt und dann die Hähne 1 und 2 auf die Apparatur geschaltet. Die Gase strömten so durch die beiden bereits beschriebenen Stromkreise in die auf den Meßdruck eingestellte künstliche Atmosphäre. Hierbei waren die Ventile V_1 und V_2 so einreguliert, daß beim Umstellen der Dreiweghähne 1 und 2 von Atmosphärendruck auf die Apparatur die Anzeige der Strömungsmanometer sich nicht änderte. Auf diese Weise konnten die bei einer Atmosphäre aufgenommenen Eichkurven der Strömungsmanometer für sämtliche Messungen benutzt werden. Das Wärmeleitfähigkeitsgefäß und das Diffusionsgefäß waren mit den üblichen Eiswasserbädern umgeben. Vor jeder Messung wurde der Nullpunkt der Analysenapparatur nachgeprüft. Dieses geschah durch Öffnen von Hahn 8 und Schließen der Hähne 6 und 7, so daß der Stickstoff nach dem Passieren von W_1 unmittelbar durch W_2 strömte. Nach dem Umschalten zur Messung des stationären Stromes der durchdiffundierten CO_2 mußte dann noch einige Zeit gewartet werden, bis die in dem abgeschlossenen Teil des Stickstoffkreislaufes aufgespeicherte

[13]) Die Ventile bestanden aus einer Anordnung von drei Quetschhähnen, die zwischen zwei schmalen Eisenplatten auf 10 cm Länge den Druckschlauch zusammenpreßten. Stellte man zuerst die beiden Endquetschhähne grob ein, so konnte mit Hilfe des mittleren Hahnes mit ausreichender Feinheit nachreguliert werden.

CO_2-Menge wieder abgeströmt war. Dieses dauerte bei Atmosphärendruck etwa 10 Minuten, bei 100 mm Hg etwa 1 Minute. Nach der Messung der Skalenteilausschläge oder Widerstandsänderungen wurde sofort wieder der Nullpunkt nachgeprüft, der sich im allgemeinen um einige Millimeter Skalenteilausschlag geändert hatte, und gleich anschließend noch ein zweiter Meßwert abgelesen. Dann mußte wieder einige Zeit gewartet werden, bis die CO_2-Ansammlung das W_2-Gefäß passiert und der stationäre Strom sich wieder eingestellt hatte. So wurden bei jedem Druck etwa 6—8 Messungen durchgeführt und die Ergebnisse gemittelt. Beispiel eines Meßprotokolls siehe Tabelle II. Die Meßgenauigkeit

Tabelle II. Beispiel einer Messung.

Diffusionsprobe: KA_1; Druck: 600 mm; Temperatur: 0° C. Stickstoff: 0,12 ccm NTP/sec. Gemisch: 0,25 ccm NTP/sec CO_2 + 1,24 ccm NTP/sec N_2.

W_1 (Nullpunkt) R_3 Sktl.	W_2 (CO_2-Konz.) R_4 Sktl.	Δ Sktl.
	1	
02275 ← 30,1	← 05020 ← 42,8	12,7
2 ↓	3	
02280 → 30	→ 05030 → 42,8	12,8
	1 ↓ 4	
02280 ← 30,15	← 05040 ← 42,8	12,65
2 ↓	3	
02290 → 30	→ 05050 → 47,7	12,7
	1 ↓ 4	
02290 ← 30,2	← 05030 ← 42,8	12,6
2 ↓	3	
02308 → 30	→ 05050 → 42,6	12,6
	1 ↓ 4	
02308 ← 30,2	← 04960 ← 43,0	12,8
2 ↓	3	
02323 → 30	→ 04990 → 42,75	12,75
	Mittel:	12,7 ± 0,1

$\Delta W = 0{,}0173\ \Omega$.

$\dot{n} = 8{,}09 \cdot 10^{-4}$ ccm NTP/sec CO_2.

Meßzeiten:

Meßweg 1 = 1 Min. Meßweg 2 = 0,5 Min.
Meßweg 3 = 1 Min. Meßweg 4 = 8 Min.

hing vom Adsorbensmaterial und vom Druck ab. Bei grobporigen Körnern zeigte ein geringer Druckunterschied des Glyzerinmanometers einen starken Einfluß auf die Meßergebnisse und rief beträchtliche Streuung dieser Werte hervor (vgl. Messungen an G_3, Fig. 7a). Sonst betrug die Streuung der Einzelwerte um den Mittelwert nie mehr als ± 5 Proz. und war im allgemeinen geringer.

Die Temperaturmessungen wurden in gleicher Weise bei einer Atmosphäre durchgeführt. Es erübrigte sich also, die Meßgase in die künstliche Atmosphäre zu führen. Sie traten durch die Hähne 9 und 11 gleich ins Freie. Das Diffusionsgefäß wurde mittels eines elektrischen Ofens auf die Meßtemperatur gebracht. Die Messung der Temperatur erfolgte durch ein Thermoelement unmittelbar am Kohlekorn (vgl. Fig. 2b). Die Temperaturmessungen waren von etwas größerer Genauigkeit als die Druckmessungen, weil hier die Strömungsgeschwindigkeit und das Mischungsverhältnis bei allen Messungen unverändert blieben. Zur Umrechnung der bei verschiedenen Temperaturen erhaltenen Meßergebnisse auf die einheitliche Konzentrationsdifferenz von 100 mm CO_2 bei 0° C wurden die Meßwerte $\dot{n}\,(T)$ mit $\frac{T}{273}$ multipliziert.

IV. Meßergebnisse und Diskussion.

1. Druck- und Temperaturabhängigkeit der Gesamtdiffusion, Überblick.

In Fig. 6a sind die Kurven der Druckabhängigkeit aller gemessenen Diffusionsproben bei 0° C, in Fig. 6b die der Temperaturabhängigkeit bei 760 mm aufgetragen. Als Ordinaten wurden zweckmäßigerweise $\dot{n}$ und $1/p$ bzw. $\log\left(\dot{n} \cdot \frac{T}{273}\right)$ (also auf die Einheitskonzentrationsdifferenz bei 0° C umgerechnet) und $\log T$ gewählt. Die Druckkurven (Isothermen) steigen im Gebiet höherer Drucke im allgemeinen geradlinig, also proportional $1/p$ an und biegen bei kleineren Drucken im Sinne geringerer Druckabhängigkeit um. Dies läßt, wie bereits S. 138 erwähnt, auf den mit sinkendem Druck wachsenden Einfluß der Knudsen'schen Molekularströmung schließen. Hinsichtlich des linearen Anstiegs teilen sich die Diffusionsproben in zwei Gruppen. Bei den technischen Aktivkohlen KA und KS schneiden die Verlängerungen des geradlinigen Anstiegs von der Ordinatenachse positive Abschnitte ab, bei den anderen Diffusionsproben geht diese Verlängerung durch den Nullpunkt. Lediglich bei dem Tonkorn T ist diese Extrapolation nicht ganz eindeutig durchzuführen. — Dieselbe Einteilung läßt sich bei der Temperaturabhängigkeit, Fig. 6b, erkennen. Die Temperaturkurven von KA und KS sind zur Abszissenachse konvex gekrümmt, die Temperaturabhängigkeit der Gesamtdiffusion nimmt also bei diesen Stoffen mit steigender Temperatur zu. Die Kurven der anderen Diffusionsproben verlaufen im wesentlichen geradlinig, die des Tonkorns sogar konkav zur Abszisse.

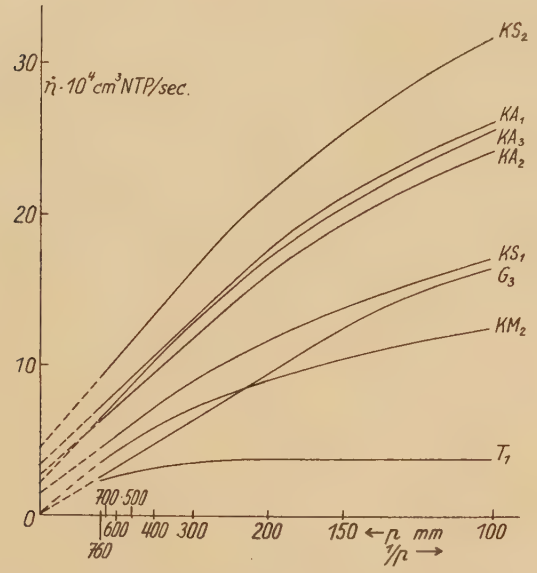


Fig. 6a. Überblick über die Druckabhängigkeit der Gesamtdiffusion bei 0° C an allen untersuchten Proben. (Bei G_3 und KM_2 beträgt die Ordinate $\dot{n} \cdot 10^3$ ccm NTP/sec.

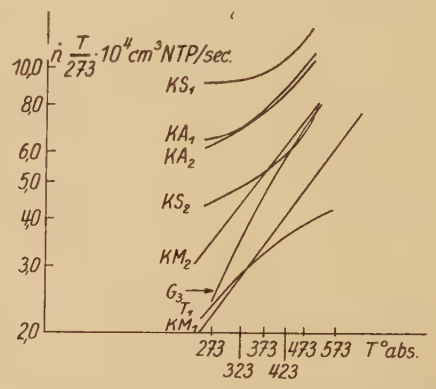


Fig. 6b. Überblick über die Temperaturabhängigkeit der Gesamtdiffusion bei 1 Atm. an allen untersuchten Proben. (Bei G_3 und KM beträgt die Ordinate $\dot{n} \cdot 10^3$ ccm NTP/sec.)

Wie die nachfolgende Diskussion ergibt, hat diese Gruppeneinteilung ihren Grund darin, daß bei den Aktivkohlen KA und KS in beträchtlichem Ausmaß Oberflächendiffusion vorhanden, bei den anderen Stoffen jedoch nicht merkbar ist. Wir beginnen mit der Besprechung der Stoffgruppe ohne Oberflächendiffusion.

2. Poröse Stoffe ohne Oberflächendiffusion.

a) Die Glasfritte G_3. In Fig. 7a und 7b sind die Druck- und Temperaturkurven dieser Stoffe noch einmal in größerem Maßstabe allein dargestellt. Die Meßwerte der Druckkurve von G_3 liegen bis zu $p = 150$ mm herab gut auf einer durch den Nullpunkt gehenden Geraden, es gilt also:

$$\frac{\dot{n}}{\Delta c} = \frac{1}{a_1 \cdot p}, \qquad (16)$$

(a_1, a_2, a_3, ... = Konstante).

In diesem Druckgebiet besteht also der Gastransport durch die Glasfritte lediglich in gewöhnlicher Diffusion (vgl. S. 138). Erst unterhalb 150 mm biegt die Druckkurve ab, so daß hier statt (16):

$$\frac{\dot{n}}{\Delta c} = \frac{1}{a_1 p + a_2} \qquad (17)$$

zu setzen ist, wobei a_2 denjenigen Porenanteil enthält, in dem bei diesen Drucken Knudsen'sche Molekularströmung einsetzt.

Aus der im doppelt-logarithmischen Diagramm im wesentlichen geradlinigen Isobare der Glasfritte (Fig. 7b) ergibt sich eine Temperaturabhängigkeit des Gastransports (bzw. von D_i) von $T^{1,85}$ bei 1 Atm. Dies stimmt gut überein mit der in Gl. (10) für die gewöhnliche Diffusion von CO_2 in N_2 berechneten Temperaturabhängigkeit von $T^{1,75}$. Es ergibt sich also auch auf diesem Wege, daß in der Glasfritte G_3 in der Nähe von Atmosphärendruck ausschließlich gewöhnliche Diffusion vorliegt.

b) Die medizinische Aktivkohle KM. Bei dieser Diffusionsprobe macht sich, wie aus der stetigen Krümmung der Druckkurve, Fig. 7a, folgt, die Knudsen'sche Strömung bereits bei Atmosphärendruck bemerkbar. Es ist hier also im gesamten Druckgebiet:

$$\frac{\dot{n}}{\Delta c} = \frac{1}{a_1 p + a_2} \qquad (17)$$

zu setzen. Daß der Summand a_2 allein Knudsen'sche Diffusion enthält, folgt eindeutig aus den logarithmischen Geraden der Temperaturabhängigkeit von KM (Fig. 7b). (Von der Diffusionsprobe KM_1 wurde, wie schon erwähnt, mit einem besonderen Kitt nur die Temperaturabhängigkeit bis 300° C aufgenommen.) Aus den Geraden ergibt sich eine Temperaturabhängigkeit von $T^{1,4}$. Das Vorhandensein von Oberflächendiffusion müßte sich infolge ihrer exponentiellen Temperaturabhängigkeit [Gl. (14)] in einer Krümmung dieser Kurven bemerkbar machen.

Hier tritt der interessante Fall auf, daß eine Aktivkohle, die in ihren Adsorptionseigenschaften den technischen Kohlen KA und KS kaum nach-

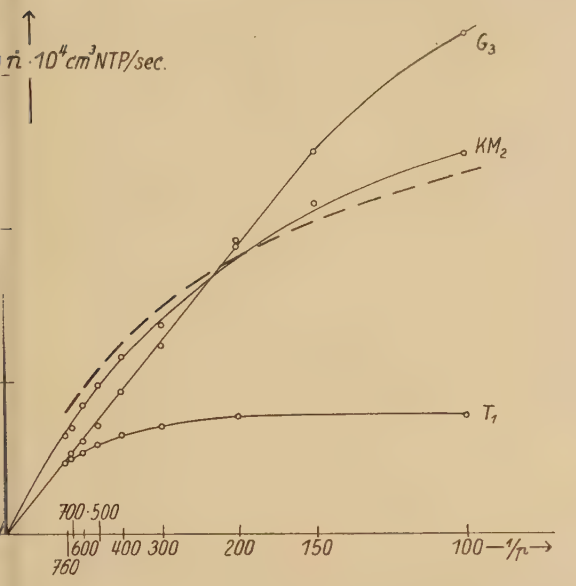


Fig. 7a. Druckabhängigkeit der Gesamtdiffusion bei 0° C (Isothermen) G_3 = Glasfritte; KM_2 = medizinische Aktivkohle; T_1 = Tonkorn. (Bei T_1 beträgt die Ordinate $\dot{n} \cdot 10^5$ ccm NTP/sec.) — — — für KM_2 berechnete Druckabhängigkeit nach Gl. (18b).

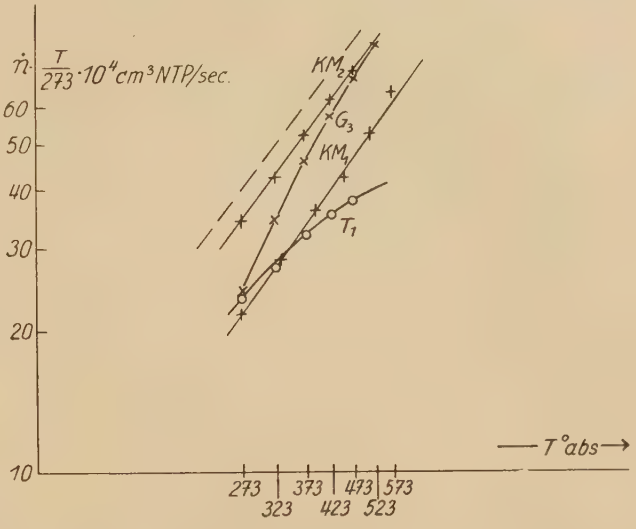


Fig. 7b. Temperaturabhängigkeit der Gesamtdiffusion bei 1 Atm. (Isobaren). G_3 = Glasfritte; KM_2 und KM_1 = medizinische Aktivkohle; T_1 = Tonkorn. (Bei T_1 beträgt die Ordinate $\dot{n} \cdot 10^5$ ccm NTP/sec.) — — — für KM berechnete Temperaturabhängigkeit nach Gl. (18b).

steht[14]), im Gegensatz zu diesen keine Oberflächendiffusion aufweist. Der Grund hierfür liegt zweifellos darin, daß die Kohle KM aus sehr feinkörnigem Pulver unter Beigabe von Bindestoffen und dergleichen zu Kompretten gepreßt ist. Hierdurch bereitet einerseits der Übergang von einem der mikroskopisch kleinen Körnchen zum andern der Oberflächendiffusion gewisse Schwierigkeiten, andererseits machen die an der inneren Oberfläche angereicherten Zusatzstoffe diese Diffusion unmöglich.

Um das Zusammenwirken von gewöhnlicher und Knudsen'scher Diffusion bei der Kohle M zu zeigen, soll ein einfaches, hierfür geeignetes Modell, Fig. 8, durchgerechnet werden. Zwei zylindrische Poren, Länge x_1 und x_2, Radien R_1 und R_2, in denen gewöhnliche Diffusion stattfindet, seien durch eine enge Blende vom Radius r voneinander getrennt, in der der Gastransport nur durch molekulare Strömung erfolgen kann[15]). Die zylindrischen Poren mögen hierbei zwischen den mikroskopischen Körnchen der Kohle KM befindlichen Räumen entsprechen, die Blende gelegentlich auftretenden engen Durchgängen. Für den Gastransport durch das Modell, Fig. 8, erhält man:

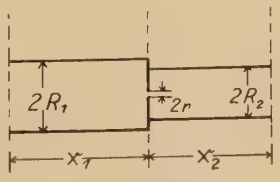


Fig. 8. Modell einer Diffusionspore bei KM.

$$\frac{\dot{n}}{\Delta c} = \frac{1}{\frac{1}{D_g}\left(\frac{x_1}{\pi R_1^2} - \frac{x_2}{\pi R_2^2}\right) + \frac{1}{\pi r^2}\sqrt{\frac{2\pi M}{RT}}} \qquad (18)$$

wenn Δc die gesamte (stationäre) Konzentrationsdifferenz bedeutet. Diese Gleichung tritt in diesem speziellen Fall an Stelle von Gl. (17).

Setzt man nun $x_1 = x_2 = 2{,}5 \cdot 10^{-3}$ cm; $R_1 = R_2 = 10^{-4}$ cm; $r = 10^{-5}$ cm (dies entspricht etwa der mittleren freien Weglänge von CO_2 in N_2 bei Atmosphärendruck) und für den Diffusionskoeffizienten von

$$CO_2 \text{ in } N_2: D_g = 0{,}14 \cdot \frac{760}{p} \cdot \left(\frac{T}{273}\right)^{1{,}85} \text{ qcm/sec},$$

— wobei die Temperaturabhängigkeit der bei der Glasfritte gefundenen entspricht —, so erhält man:

$$\frac{\dot{n}}{\Delta c} = \frac{10^{-5}}{11{,}4 \cdot \frac{760}{p} \cdot \left(\frac{273}{T}\right)^{1{,}85} + 3{,}5 \cdot \left(\frac{273}{T}\right)^{0{,}5}} \qquad (18a)$$

Nimmt man schließlich $\Delta c = \frac{1}{7{,}6} = 0{,}132$ ccm NTP pro ccm — entsprechend einer Partialdruckdifferenz von 100 mm CO_2 — und eine Porenzahl von $4{,}5 \cdot 10^4$,

[14]) Vgl. E. Wicke, Kolloid-Z. **86**, 167 (1939).

[15]) Analog der Bunsen'schen Ausströmungsmethode zur Bestimmung des Molekulargewichts von Gasen.

so ergibt sich:

$$\dot{n} = \frac{5{,}95 \cdot 10^{-2}}{11{,}4 \cdot \frac{760}{p} \cdot \left(\frac{273}{T}\right)^{1{,}85} + 3{,}5 \cdot \left(\frac{273}{T}\right)^{0{,}5}}. \quad (18b)$$

Die nach dieser Gleichung berechnete Temperaturabhängigkeit gibt im doppeltlogarithmischen Diagramm, Fig. 7b, die gestrichelt eingezeichnete Gerade und geht mit $T^{1{,}4}$, stimmt also gut mit der bei den beiden Körnern der Kohle KM gefundenen Temperaturabhängigkeit überein. Auch die Druckkurve, in Fig. 7a gestrichelt, gibt den Charakter der an Kohle KM gefundenen gut wieder.

c) Das Tonkorn T. Während die Glasfritte G_3 den Grenzfall der gewöhnlichen Diffusion darstellt und die Kohle KM im Zwischengebiet liegt, zeigt der untersuchte Ton den Grenzfall ausgeprägter Knudsen'scher Molekularströmung. Mit abnehmendem Druck nimmt der Gastransport $\dot{n}$ nur wenig zu und wird unterhalb 200 mm überhaupt konstant (Fig. 7a); von diesem Druck ab liegt somit der gesamte Transportwiderstand in der Knudsen'schen Strömung. Auch die Temperaturabhängigkeit bei 760 mm (Fig. 7b), die im Mittel mit $T^{0{,}85}$ geht, zeigt den überwiegenden Einfluß dieser Diffusionsart [vgl. Gl. (10) und (11)].

Infolge der starken Krümmung der Druckkurve des Tonkornes bei 760 mm ist die Extrapolation auf $1/p \to 0$ in diesem Fall nicht ganz sicher. Es besteht die Möglichkeit eines kleinen, positiven Ordinatenabschnittes, also einer geringen Oberflächendiffusion (vgl. nächsten Abschnitt), wie sie von Riesenfeld für CO_2 an einer Tonprobe gefunden wurde (vgl. S. 136).

3. Poröse Stoffe mit Oberflächendiffusion.

a) Druckabhängigkeit. Die Fig. 9a und 9b zeigen die Druck- und Temperaturabhängigkeit des Gastransportes durch je zwei Körner der technischen Aktivkohlen KA und KS. Die Druckkurven (Isothermen) verlaufen ähnlich den bei der medizinischen Kohle KM gefundenen, die Extrapolation auf $1/p \to 0$ geht jedoch nicht durch den Nullpunkt. Die Gleichung (17) muß daher auf die Form

$$\frac{\dot{n}}{\Delta c} = \frac{1}{a_1 p + a_2} + a_3 \quad (19)$$

gebracht werden, um diese Kurven darstellen zu können. Der Summand a_3 stellt einen weiteren, der gewöhnlichen und Knudsen'schen Diffusion parallellaufenden Transport dar. Um eine zusätzliche gewöhnliche Diffusion kann es sich wegen der Druckunabhängigkeit von a_3 nicht handeln, auch nicht um eine zusätzliche Knudsen'sche Strömung; denn diese Diffusionsart kann sich infolge ihres verhältnismäßig großen Transportwiderstandes nur in Hintereinanderschaltung zur gewöhnlichen Diffusion bemerkbar machen, wie im vorhergehenden Abschnitt gezeigt wurde, nicht aber in Parallelschaltung. Es muß sich somit bei a_3 um eine neue Diffusionsart handeln, für die nur die Oberflächendiffusion in Frage kommt. Man kann daher das Glied a_3 in (19), d. h. den Ordinatenabschnitt der extrapolierten Druckkurven in Fig. 9a, größenordnungsmäßig dem Gastransport

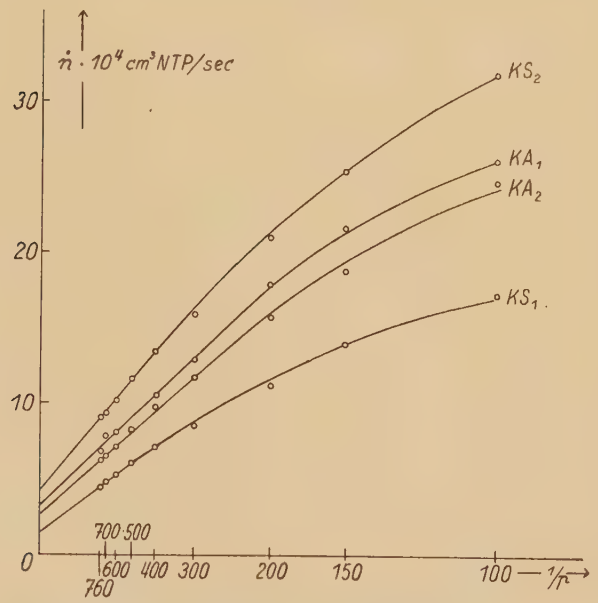


Fig. 9a. Druckabhängigkeit (Isothermen) der Gesamtdiffusion bei 0° C der technischen Aktivkohlen KA und KS.

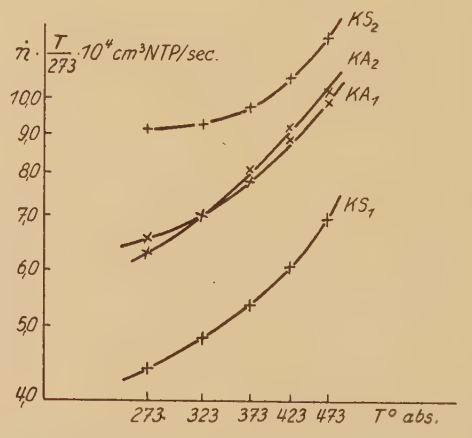


Fig. 9b. Temperaturabhängigkeit (Isobaren) der Gesamtdiffusion bei 1 Atm. der technischen Aktivkohlen KA und KS.

gleichsetzen, den die Oberflächendiffusion durch das Korn bewirkt (genauere Diskussion s. u.), und zwar bei einem Gesamtdruck von 760 mm. Der übrige Teil des Gesamttransportes entfällt auf gewöhnliche Diffusion und Knudsen'sche Strömung.

In Tabelle III sind die numerischen Werte für die einzelnen Körner bei 0° und 760 mm zusammengestellt, und zwar der Gesamttransport, der effektive Diffusionskoeffizient nach Gl. (6) und der Transport durch Oberflächendiffusion sowie dessen Prozentanteil. Der Anteil der Oberflächendiffusion ist demnach von gleicher Größenordnung wie derjenige der Raumdiffusion.

Tabelle III. Gesamttransport $\dot{n}$, effektiver Diffusionskoeffizient D_i und Anteil der (durchgehenden) Oberflächendiffusion bei 0° C und 1 at.

Adsorbens	$10^4 \cdot \dot{n}$ ccm NTP/sec	$10^3 \cdot D_i$ qcm/sec	$10^4 \cdot a_3 \cdot \Delta c$ (Gl. 19) ccm NTP/sec	$\frac{a_3 \cdot \Delta c}{\dot{n}}$
KA_1	7,1	9,0	3,4	0,48
KA_2	6,2	12,5	2,7	0,44
KA_3	6,4	7,2	2,2	0,34
KS_1	4,5	5,7	1,5	0,33
KS_2	9,1	7,6	4,4	0,48
KM_1	21,9	8,4	—	—
KM_2	34,5	13,2	—	—
T_1	2,35	4,8	—	—
G_3	24,5	7,0	—	—

D_i berechnet nach Gl. (6) mit $\Delta c = 0{,}132$ und F/d nach Tabelle I.

Wenn man nun schon das Vorhandensein von Oberflächendiffusion annimmt — die Druckkurven der Fig. 9a und die Temperaturkurven, Fig. 9b, lassen unseres Erachtens keine andere Deutung zu —, so folgt aus einer einfachen Überlegung, daß diese keineswegs auf das Glied a_3 in Gl. (19) beschränkt sein kann. Das Verhältnis der Oberflächendiffusion zur Raumdiffusion in einem beliebigen Porenstück hängt ja nicht allein vom Verhältnis der Diffusionskoeffizienten ab, sondern auch von dem Quotienten

$$\frac{\text{Porenumfang}}{\text{Porenquerschnitt}} = \frac{1}{\text{Porenradius}}.$$

Der Anteil der Oberflächendiffusion an dem Gastransport durch ein Porenstück ist um so größer, je kleiner der Porenradius ist. In engeren Porenstücken wird daher ein zusätzlicher Transport über die Oberfläche gehen, der dann in weiteren Porenstücken wieder zur Raumdiffusion hinüberwechselt. Die gesamte Oberflächendiffusion läßt sich somit einteilen in einen Teil, der zur gewöhnlichen Diffusion und zur Knudsen'schen Strömung parallel und von diesen verhältnismäßig unabhängig verläuft (dieser wird durch den Summanden a_3 in Gl. (19) dargestellt[17]), und einen zweiten Teil, der nur stückweise auftritt und durch das Ausweichen des Gasstromes auf den Weg geringsten Diffusionswiderstandes hervorgerufen wird. Dieser zweite Teil ist der Raumdiffusion in dem betreffenden Porenstück jeweils parallel geschaltet. Mit Hilfe der Gleichungen (1) bis (3) läßt sich hiernach aus (19):

$$\frac{\dot{n}}{\Delta c} = \frac{1}{\sum_i \frac{1}{D_g \frac{f_{gi}}{x_{gi}} + D_0 B\, a_i \frac{s_{gi}}{x_{gi}}} + \sum_\nu D_{k\nu} \frac{f_{k\nu}}{x_{k\nu}} + D_0 B\, a_\nu \frac{s_{k\nu}}{x_{k\nu}}} + D_0 B \cdot \sum_\mu a_\mu \frac{s_\mu}{x_\mu} \qquad (20)$$

ableiten. Hierin ist $\sum_i$ über alle Porenstücke mit gewöhnlicher Diffusion, $\sum_\nu$ über alle Porenstücke mit Knudsen'scher Strömung und $\sum_\mu$ über sämtliche Porenstücke des Korns zu erstrecken. a_i und a_ν bedeuten den Bruchteil der nur stückweisen Oberflächendiffusion, a_μ denjenigen der durchgehenden Oberflächendiffusion. Diese Verteilungszahlen sind natürlich, wenn auch in geringem Masse, abhängig von Druck und Temperatur[16]).

Der Vergleich von Gl. (20) mit den Kurven der Fig. 9a zeigt, daß im Gebiet um Atmosphärendruck die Glieder $D_0 B \cdot a_i \frac{s_{gi}}{x_{gi}}$ und $\sum_\nu$ — wegen des mit $1/p$ linearen Anstiegs von $\dot{n}$ — gegenüber den anderen klein sind. Immerhin kann der lineare Anstieg durch diese Glieder etwas herabgedrückt werden. Die Ordinatenabschnitte bei der Extrapolation auf $1/p \to 0$ können daher nur als obere Grenzwerte für die durchgehende Oberflächendiffusion $D_0 B \cdot \sum_\mu$ angesehen werden.

Bemerkenswert an den Zahlen der Tabelle III ist weiterhin die geringe Größe der effektiven Diffusionskoeffizienten D_i[18]), beträgt doch der normale Diffusionskoeffizient von CO_2 in N_2 bei 0° C und 1 Atm. 0,14 qcm/sec (Landolt-Börnstein). Die Daten der Tabelle III betragen $^1/_{100}$ bis $^1/_{300}$ dieses Wertes. Die starke Verringerung beruht auf zwei Ursachen: erstens auf der Verengung des freien Diffusionsquerschnitts durch das Gerüst des porösen Stoffes und durch

[16]) Gl. (20) läßt sich auch aus Gl. (4) oder (5) ableiten, wenn man die obigen Überlegungen betreffs der zwei Arten von Oberflächendiffusion mit hinzunimmt.

[17]) Umgekehrt ist das Auftreten dieses Summanden in Gl. (19) bzw. der positive Ordinatenabschnitt bei der Extrapolation der Druckkurven auf $1/p \to 0$ der Beweis für das Auftreten und für die Abtrennbarkeit dieses parallelgeschalteten Teils der Oberflächendiffusion.

[18]) Bei den vorläufigen Messungen [Kolloid-Z. 93, 129 (1940)] waren an zwei Körpern von KA die noch niedrigeren Werte von 2 bis $2{,}5 \cdot 10^{-3}$ qcm/sec gefunden worden, während sich bei KS in guter Übereinstimmung mit den obigen Werten 6 bis $7 \cdot 10^{-3}$ qcm/sec ergab.

die Sackporen — es kommen ja hier nur die das ganze Korn durchziehenden Poren in Frage — und zweitens auf der Vergrößerung der Porenlängen durch vielfache Windungen und Krümmungen. Diese beiden Effekte auseinanderzutrennen, ist leider bisher nicht möglich, da z. B. für eine Abschätzung der mittleren Porenlänge jede Handhabe fehlt. Aus diesem Grunde kann auch der numerische Wert des Koeffizienten D_0 der Oberflächendiffusion aus den Zahlen der Tabelle III nicht abgeschätzt werden, da hierzu eine Kenntnis der mittleren Porenlänge nötig ist.

b) Die Temperaturabhängigkeit. Die Temperaturkurven (Isobaren) der Gesamtdiffusion, Fig. 9b, verlaufen bei niederen Temperaturen mit geringer Steigung, bei dem Korn KS_2 fast horizontal. Mit höheren Temperaturen nimmt die Steigung dagegen bis 200° C und wahrscheinlich auch noch darüber hinaus beträchtlich zu. Diese Kurvenform durch Überlagerung verschiedener T-Potenzen, etwa nach Art von Gl. (18a) oder ähnlich zu erhalten, gelingt nicht. Man kommt somit auch hier mit der Raumdiffusion allein nicht aus, vielmehr erweist es sich, ebenso wie oben bei der Druckabhängigkeit, als nötig, Oberflächendiffusion, also ein Glied mit exponentieller Temperaturabhängigkeit, mit hinzuzunehmen. Die Kurven der Fig. 9b erhalten hiermit folgende Deutung: sie stellen die — bei dieser Auftragung im wesentlichen geradlinige — Temperaturabhängigkeit der Raumdiffusion dar (vgl. Fig. 7b), die durch den Einfluß der Oberflächendiffusion [gemäß Gl. (14)] herabgedrückt wird. Da die Kurven bei 1 Atm. aufgenommen wurden, ist hierfür hauptsächlich die durchgehende Oberflächendiffusion [Gl. (20)] verantwortlich. Mit steigender Temperatur nimmt ihr Einfluß ab, so daß sich die Temperaturabhängigkeit immer mehr derjenigen der Raumdiffusion angleicht, ohne diese jedoch bis 200° C zu erreichen.

Wie die Diskussion der Druckkurven im vorhergehenden Abschnitt in Verbindung mit Gl. (20) gezeigt hat, kommt hier bei 1 Atm. als Raumdiffusion die gewöhnliche Diffusion in Betracht, in geringem Maße beeinflußt durch Knudsen'sche Strömung und stückweise Oberflächendiffusion. Infolge dieses, wenn auch geringen Einflusses kann jedoch für die Raumdiffusion nicht die Temperaturabhängigkeit $T^{1,85}$ der gewöhnlichen Diffusion (vgl. S. 144) eingesetzt werden, da, wie S. 146 gezeigt, schon ein geringer Anteil an Knudsen'scher Strömung die Temperaturabhängigkeit merklich herabdrückt. Wir setzen daher für die Raumdiffusion $T^{1,5\pm0,3}$ an und entnehmen die Temperaturabhängigkeit der durchgehenden Oberflächendiffusion Gl. (14). Damit liefert Gl. (19) oder (20):

$$\frac{\dot{n}}{\Delta c} = a_4' \cdot T^{1,5\pm0,3} + a_5' \cdot T^x \cdot e^{\frac{Q_a - E_S}{RT}} \qquad (21)$$

oder in anderer Form:

$$\frac{\dot{n}}{\Delta c} = a_4 \cdot \left(\frac{T}{273}\right)^{1,5\pm0,3} + a_5 \cdot \left(\frac{T}{273}\right)^x \cdot e^{\frac{Q_a - E_S}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{273}\right)}. \qquad (21a)$$

In dieser Schreibweise sind a_4 und a_5 mit den numerischen Werten der Tabelle III für den Transport durch Raumdiffusion und denjenigen durch Oberflächendiffusion identisch.

Allerdings ist mit dieser Gleichung nicht viel gewonnen, da man von dem Exponenten x nach den Ausführungen von S. 139 nur aussagen kann, daß er zwischen 0 und 2 liegt. Diese Unsicherheit fällt so stark ins Gewicht, daß eine Auswertung der Kurven in Fig. 9b zur Zeit nicht eindeutig durchgeführt werden kann. Wir müssen uns daher zunächst, bis eine genauere Festlegung von x möglich ist, mit einer groben Abschätzung begnügen.

Hierzu gehen wir von dem Befund aus, daß: erstens der Transport durch Oberflächendiffusion im Gebiet um 273° abs. nach Tabelle III größenordnungsmäßig gleich ist demjenigen durch Raumdiffusion, also nach Gl. (21):

$$a_4' \cdot T^{1,5\pm0,3} \simeq a_5' \cdot T^x \cdot e^{\frac{Q_a - E_S}{RT}} \qquad (22)$$

und daß zweitens der Temperaturanstieg der Raumdiffusion im Gebiet um 273° abs. nach Fig. 9b durch den Temperaturabfall der Oberflächendiffusion ungefähr kompensiert wird, also:

$$a_4' \cdot \frac{d}{dT}(T^{1,5\pm0,3}) \simeq -a_5' \frac{d}{dT}\left(T^x \cdot e^{\frac{Q_a - E_S}{RT}}\right) \qquad (23)$$

Nach Differenzierung und Division durch Gl. (22) ergibt sich:

$$1,5 \pm 0,3 \simeq -x + \frac{Q_a - E_S}{RT},$$

woraus:

$$Q_a - E_S \simeq (x + 1,5 \pm 0,3) \cdot RT. \qquad (24)$$

Für $T = 273$ und $x = 0$ wird:

$$Q_a - E_S \simeq 800 \pm 150 \text{ cal},$$

für $x = 2$:

$$Q_a - E_S \simeq 1900 \pm 150 \text{ cal},$$

$Q_a - E_S$ liegt also je nach dem Wert von x zwischen 1 und 2 kcal[19]).

[19]) Hiermit wird auch klar, warum die direkte Anwendung von Gl. (21) oder (21a) auf die Kurven der Fig. 9b zu keinem Ergebnis führt. Denn schon

Die Adsorptionswärme Q_a berechnet sich aus den früher veröffentlichten[20]) Adsorptionsisothermen von CO_2 an Kohle A bei 0°, 20° und 100° C und $p_{CO_2} = 0$ bis 100 mm zu 7,5 bis 6,5 kcal, abnehmend mit steigender Belegungsdichte und Temperatur. Für Kohle S gelten praktisch dieselben Werte. Es ergibt sich also:

$$Q_a = 6{,}5 \text{ bis } 7{,}5 \text{ kcal};$$
$$E_s = 4{,}5 \text{ bis } 6{,}5 \text{ kcal},$$

das heißt:

$$E_s = 70 \text{ bis } 85 \text{ Proz. von } Q_a.$$

Bei den hier untersuchten Aktivkohlen macht also die Sattelenergie einen ganz erheblichen Bruchteil der Adsorptionswärme aus. Dieses Ergebnis, das schon in der Einleitung vermutet wurde, darf wohl auf alle porösen Adsorbentien mit Oberflächendiffusion verallgemeinert werden.

Hierdurch wird auch verständlich, warum die Kurven der Fig. 9b noch bis zu 200° C hinauf deutlich gekrümmt sind, also selbst bei diesen Temperaturen noch Oberflächendiffusion vorhanden ist. (Bei größerem Q_a—E_s müßten die Kurven bei niederen Temperaturen ein Minimum durchlaufen und die geradlinige Temperaturabhängigkeit der reinen Raumdiffusion bereits unterhalb 200° C erreichen.) Infolge der hohen Sattelenergie ist der Bruchteil der „aktiven" Moleküle, die bei 0° C die Potentialschwellen überwinden können, zwar gering, nimmt aber mit steigender Temperatur sehr stark zu, so daß trotz der starken Verminderung der Zahl der insgesamt adsorbierten Moleküle mit steigender Temperatur die Zahl der „aktiven" Moleküle nur verhältnismäßig wenig abnimmt. Die Oberflächendiffusion ist also, wie bereits S. 139 ausgeführt, noch bei Temperaturen vorhanden, bei denen von merklicher Adsorption kaum mehr gesprochen werden kann.

c) Die „Diffusionsfläche". Um einen vollständigen Überblick über die Temperatur- und Druckabhängigkeit der Gesamtdiffusion zu erhalten, wurde an einem Korn A_3 der Kohle A die Druckabhängigkeit bei allen Temperaturen (0, 50, 100, 150 und 200° C) gemessen. Die Ergebnisse zeigen Fig. 10a und 10b in der auch bisher schon angewandten Darstellungsform.

Die Isobaren, Fig. 10b, zeigen den erwarteten, sich an die früheren Messungen anschließenden Verlauf. Auch hier kann bei 200° C die Oberflächendiffusion noch keinesfalls vernachlässigt werden. Mit abnehmendem Druck wird einerseits

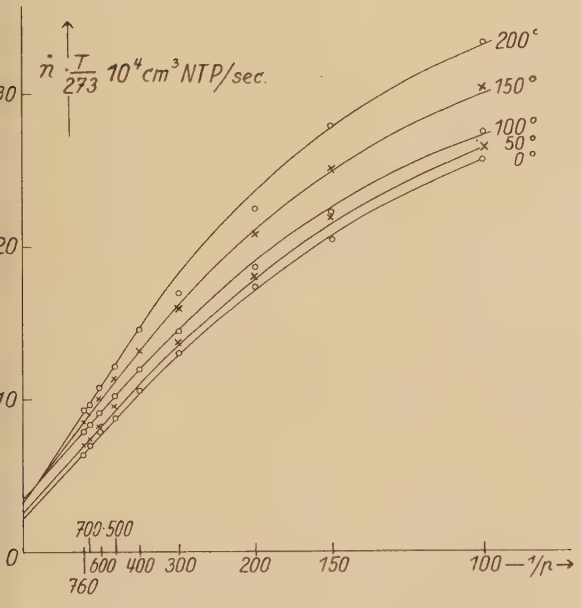


Fig. 10a. Druckverlauf der Gesamtdiffusion bei KA_3 im gesamten, untersuchten Temperaturgebiet (Isothermenfeld).

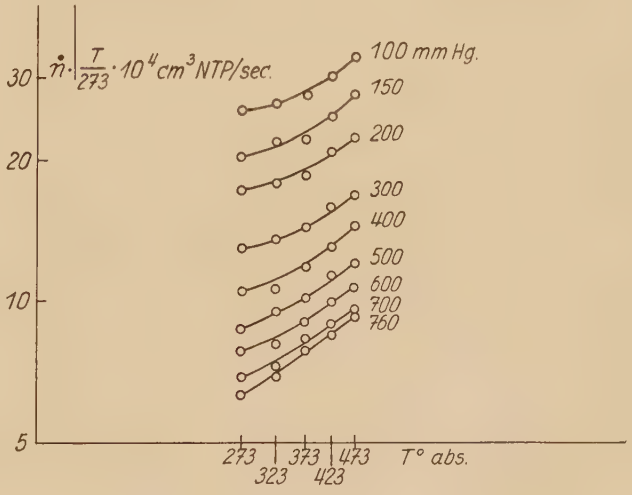


Fig. 10b. Temperaturverlauf der Gesamtdiffusion bei KA_3 im gesamten untersuchten Druckgebiet (Isobarenfeld).

eine Temperaturabhängigkeit mit T^1 entspricht in dem untersuchten Temperaturgebiet einer Aktivierungsenergie nach $e^{-\frac{Q}{RT}}$ von $Q = 750$ cal, also derselben Größenordnung wie Q_a—E_s. Es tritt hier der z. B. im Gebiet der chemischen Reaktionskinetik äußerst seltene Fall ein, daß die Temperaturabhängigkeit der T-Potenzen von derselben Größenordnung ist wie die des Exponentialgliedes.

[20]) E. Wicke, Kolloid-Z. **86**, 167 (1939); E. Wicke und E. Weyde, Kolloid-Z. **90**, 156 (1940).

die Krümmung stärker, andererseits der gesamte Temperaturanstieg geringer. Beide Erscheinungen lassen sich zwanglos durch den mit abnehmendem Druck erfolgenden Übergang der normalen in die Knudsen'sche Diffusion erklären (Abnahme des Temperaturkoeffizienten der Raumdiffusion mit abnehmendem Druck).

Auch die Isothermen, Fig. 10a, zeigen bis zu 200° C den üblichen Verlauf. An den bei den verschiedenen Temperaturen durch Extrapolation gewonnenen Ordinatenabschnitten läßt sich allerdings nicht die Temperaturabhängigkeit der Oberflächendiffusion erkennen, wie wir gehofft hatten. Anstatt mit steigender Temperatur abzunehmen, durchlaufen sie bei etwa 100° C ein flaches Maximum. Das einfache Verfahren der geradlinigen Extrapolation ist für die Aufdeckung solcher feineren Abhängigkeiten doch zu grob, außerdem dürfte die bisher erreichte Meßgenauigkeit hierfür nicht ausreichen (vgl. den nächsten Abschnitt). Wir legen jedenfalls diesem negativen Ergebnis keinen entscheidenden Wert bei.

d) Einfluß von Kittung und Temperatur. Bei der Messung der Temperaturabhängigkeit der Diffusion bestand die Schwierigkeit, ein Material zu bekommen, mit dem man die einzelnen Proben in die Meßapparatur einkitten konnte, das temperaturbeständig und ohne Einwirkung auf die Körner war, außerdem einen geeigneten Ausdehnungskoeffizienten bzw. genügende Plastizität besaß, um Spannungen, die zu Rissen in den Körnern führen konnten, zu vermeiden. In dieser idealen Weise verhielt sich die verwendete Bakelitpaste nicht, wenn sie auch vor allen anderen ausprobierten Kitten den Vorrang verdient. In Fig. 11 sind die Druckkurven der Proben KS_2 und KA_3 vor der Ausheizung bei 150° C — lediglich nach Vorbehandlung mit durch P_2O_5 getrocknetem Stickstoff — wiedergegeben. Der Vergleich mit den unter gleichen Bedingungen aufgenommenen Druckkurven der ausgeheizten Körner läßt ein Absinken sowohl des Absolutwertes als auch des prozentualen Anteils der Oberflächendiffusion (bei KA_3 von 48 auf 34 Proz., bei KS_2 von 57 auf 50 Proz.) erkennen. Außerdem wird bei KS_2 die Neigung des geradlinigen Anstiegs der Druckkurve durch das Ausheizen verändert. Beides dürfte darauf zurückzuführen sein, daß der Kitt beim Ausheizen in geringer Menge schwerflüchtige Dämpfe abgibt, die von der Kohle adsorbiert werden und dadurch vor allem die Oberflächendiffusion störend beeinflussen.

Ein weiterer Einfluß der Temperatur machte sich dadurch bemerkbar, daß bei einigen Kohlekörnern die Kontrollmessung bei 0° C und 1 Atm. nach der 200°-Messung eine höhere Diffusion als bei der ersten Messung ergab, was auf eine Rißbildung in den Körnern schließen läßt. Hierdurch konnten jedoch die Meßergebnisse nicht entstellt werden, da die 200°-Messung stets zum Schluß durchgeführt wurde und die Rißbildung sehr wahrscheinlich erst beim nachträglichen Abkühlen auf Zimmertemperatur eintrat.

Trotz dieser in Ermangelung eines besseren Kittes unvermeidbaren Fehler halten wir die grundsätzlichen Ergebnisse dieser Arbeit: Nachweis von Oberflächendiffusion und beträchtlicher Wert der Sattelenergie E_S für gesichert.

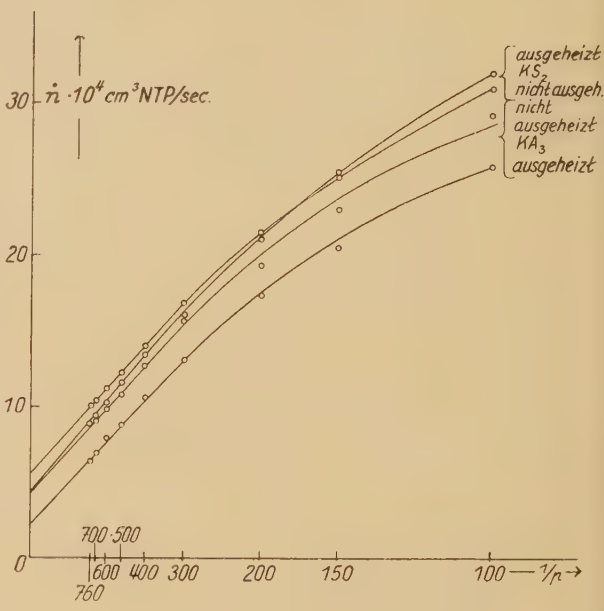


Fig. 11. Einfluß des Ausheizens (150° C) auf die Druckabhängigkeit der Gesamtdiffusion bei 0° C.

Zusammenfassung.

1. Es werden die Druck- und Temperaturabhängigkeit der drei Diffusionsarten: gewöhnliche Diffusion, Knudsen'sche Strömung und Oberflächendiffusion nach dem heutigen Stande des Wissens zusammengestellt.

2. An einer Glasfritte, einem Tonkorn und einer medizinischen Aktivkohle werden die Druck- und Temperaturabhängigkeit der Gesamtdiffusion gemessen. Diffundierendes Gas ist CO_2, das mit stets gleichbleibendem Partialdruck von 100 mm von einem Stickstoffstrom an der einen Seite der Diffusionsprobe vorbeigeführt wird, während ein zweiter Stickstoffstrom an der gegenüberliegenden Seite die durchdiffundierten CO_2-Mengen wegführt. Diese werden in einer empfindlichen, differential arbeitenden Wärmeleitfähigkeitsanordnung bestimmt. Die Druckabhängigkeit des Gesamttransportes wurde bei 0° C von 1 Atm. bis 100 mm gemessen, die Temperaturabhängigkeit bei 1 Atm. von 0 bis 200° C (in einem Falle bis 300° C).

3. Die Diskussion der Druck- und Temperaturkurven (Isothermen und Isobaren) ergibt, daß bei der Glasfritte der Transport bis zu geringen Drucken vorwiegend über normale Diffusion geht, während bei dem Tonkorn von 1 Atm. ab die Knudsen'sche Strömung überwiegt. Die medi-

zinische, pulvergepreßte Kohle liegt dazwischen; während um 1 Atm. die normale Diffusion vorherrscht, nimmt mit abnehmendem Druck der Anteil der Knudsen'schen Strömung in den engeren Porenstücken — also in Hintereinanderschaltung — immer mehr zu. Die rechnerische Erfassung dieser Verhältnisse an einem einfachen Porenmodell liefert für Temperatur- und Druckabhängigkeit quantitativ befriedigende Übereinstimmung.

4. Dieselben Messungen werden an mehreren Diffusionsproben zweier technischer Aktivkohlen durchgeführt.

5. Die Diskussion der hierbei erhaltenen Isothermen und Isobaren ergibt im Gegensatz zu den vorher gefundenen Kurven einwandfrei einen erheblichen Anteil von Oberflächendiffusion am Gesamttransport. An Hand einer einfachen Überlegung wird gezeigt, daß die Oberflächendiffusion in zwei Anteilen auftritt: erstens als „durchgehende" Oberflächendiffusion, die von der einen bis zur anderen Seite des Korns der Raumdiffusion parallel läuft und verhältnismäßig unabhängig von dieser ihren besonderen Transport bewerkstelligt, und zweitens als „stückweise" Oberflächendiffusion, die in besonders engen Porenstücken einen Teil des Transportes übernimmt, der sonst über die Raumdiffusion geht.

Die durchgehende Oberflächendiffusion läßt sich graphisch und rechnerisch von den anderen Transportarten abtrennen. Es zeigt sich, daß bei 0° C und Drucken um 1 Atm. rund die Hälfte des Gesamttransportes durch diese Oberflächendiffusion bewältigt wird.

6. Aus der Temperaturabhängigkeit der Gesamtdiffusion (Isobaren) bei diesen technischen Aktivkohlen ergibt eine Abschätzung, daß die für die (durchgehende) Oberflächendiffusion wirksame Sattelenergie nur um 1 bis 2 kcal kleiner ist als die Adsorptionswärme von 6,5 bis 7,5 kcal. Infolgedessen nimmt der Transport durch Oberflächendiffusion mit steigender Temperatur verhältnismäßig langsam ab; an der Form der Isobaren ist er selbst bei 200° C noch deutlich zu erkennen. Es ergibt sich hieraus, daß Oberflächendiffusion noch bei Temperaturen vorhanden sein kann, bei denen Adsorption in merklichem Maße nicht mehr auftritt.

7. Eine weitere Versuchsreihe ermittelt an einem Korn dieser Aktivkohlen die gesamte „Diffusionsfläche", d. h. den Verlauf aller Isothermen und Isobaren in dem untersuchten Druck- und Temperaturgebiet.

8. Die störenden Einwirkungen der Einkittung der Diffusionsproben bei höheren Versuchstemperaturen, die durch besondere Versuche aufgezeigt wurden, werden besprochen. Sie sind auf die grundsätzlichen Ergebnisse dieser Arbeit ohne Einfluß.

* * *

Herrn Prof. Dr. A. Eucken danken wir für wohlwollende Förderung der Arbeit sowie für wertvolle Ratschläge und Anregungen.

Aus der Chemischen Abteilung des Staatlichen Braunkohlenforschungs-Instituts, Freiberg/Sa.

Über die Adsorption von Oxybenzolen an Bleicherden.

Von W. Bielenberg und H. Goldhahn (Freiberg i. Sa.).

(Eingegangen am 8. August 1941)

Unsere Versuche zur chromatographischen Bestimmung von Oxybenzolen[1]) hatten ergeben, daß diese Körper in Form ihrer Azofarbstoffe auf Aluminiumoxyd (nach Brockmann) verschieden stark festgehalten werden. Dabei ergab sich, daß die Adsorption vom Lösungsmittel in der Weise abhing, daß die schmalsten Farbzonen erhalten wurden, wenn Kohlenwasserstoffe oder andere von OH-Gruppen freie Lösungsmittel verwendet wurden. Aus Lösungsmitteln, die OH-Gruppen enthalten (z. B. Alkoholen) nehmen die Farbstoffe auf der Al_2O_3-Säule in breiteren Ringen Platz, um sich schließlich bei Verwendung von Wasser als Lösungsmittel über die ganze Säule zu verteilen bzw. überhaupt der Adsorption zu entziehen.

Die durch die erhaltenen Chromatogramme zum Ausdruck kommende teilweise überraschende selektive Adsorption des Al_2O_3 gegenüber den Azofarbstoffen der Oxybenzole mußte — bei gleicher Azokomponente — letzten Endes als eine solche gegenüber den einzelnen Oxybenzolen gewertet werden und legte den Gedanken nahe, die selektive Adsorption von Bleicherden usw.

[1]) Bielenberg-Goldhahn, Brennstoff-Chemie **21**, 236 (1940).

gegenüber Gemischen der Oxybenzole selbst zu prüfen.

Unsere Versuche erstreckten sich zunächst auf benzolische Lösungen einzelner Oxybenzole. Da die quantitative Verfolgung der Herausnahme infolge Mangels geeigneter Bestimmungsmethoden für einzelne Oxybenzole vorerst noch Schwierigkeiten bereitete, bedienten wir uns zunächst einer einfachen Farbreaktion. Versetzt man nämlich 1 ccm der jeweiligen benzolischen Phenollösung mit 1 ccm einer 1proz. alkoholischen Fluorendiazoniumchloridlösung, überläßt die Mischung eine Minute sich selbst, gibt dann langsam 5—6 Tropfen einer 20proz. wässerigen Natronlauge hinzu, verdünnt nun mit 40 ccm Wasser und schüttelt kräftig durch, so zeigt eine entsprechende Färbung der wässerigen Schicht die Anwesenheit des betreffenden Oxybenzols in der untersuchten Lösung an. Die von uns untersuchten einwertigen Phenole (Phenol, o-, m-, p-Kresol, Carvacrol, 1,2-Dimethyl-4-Oxybenzol, 1,4-Dimethyl-2-Oxybenzol und Guajacol), ergaben dabei gelbe bis orange Farbtöne, Brenzkatechin einen violettroten, Resorzin einen zinnoberroten, Orzin einen orangeroten, Phlorogluzin einen braunvioletten und Pyrogallol einen braunorangen Farbton. Der Farbton wird um so schwächer, je weniger die Lösung von dem betreffenden Oxybenzol enthält und bleibt bei völliger Abwesenheit des Oxybenzols schließlich ganz aus. Behandelt man nun die benzolische Lösung eines Oxybenzols mehrfach hintereinander mit einem Adsorptionsmittel und unterwirft nach jeder Behandlung eine Probe der verbliebenen Lösung der genannten Prüfung, so kann man aus dem Abklingen des Farbtons eine gewisse quantitative Aussage über das Maß der stattgefundenen Adsorption machen.

In dieser Form haben wir unsere orientierenden Versuche über die selektive Adsorption von Oxybenzolen an verschiedenen oberflächenaktiven Substanzen durchgeführt. Dabei zeigte sich, daß die oben genannten einwertigen Phenole aus ihren 1proz. benzolischen Lösungen auch nach sechsmaliger Behandlung der Lösungen mit Floridin XXF bzw. Tonsil AC (beide in lufttrockenem Zustand) noch nicht verschwunden waren, während Brenzkatechin bereits nach viermaliger Behandlung der Lösung mit Tonsil (bzw. fünfmaliger mit Floridin) mit Hilfe der Farbreaktion nicht mehr nachgewiesen werden konnte. In einigen der erstgenannten Fälle konnte man zwar eine gewisse allmähliche Abschwächung des Farbtons feststellen, was auf unterschiedlich starke Adsorption der einzelnen Oxybenzole hindeutet; infolge der durch die Arbeitsweise bedingten Abnahme der Lösung konnten die Vorgänge aber nicht bis zum schließlichen Ausbleiben der Farbreaktionen verfolgt werden.

Nach diesen Ergebnissen war zu erwarten, daß aus einer Lösung, die gleichzeitig Phenol und Brenzkatechin enthielt, letzteres bevorzugt herausgenommen werden würde. Ein entsprechender Versuch bestätigte die Richtigkeit dieser Vermutung in recht eindrucksvoller Weise. 1 ccm einer Lösung von je 1 g Phenol und Brenzkatechin in 100 ccm Benzol ergab bei der Farbreaktion die violettrote Farbe des Brenzkatechinfarbstoffs, welche die orange des Phenolderivats völlig verdeckte. Nach einmaliger Behandlung der Lösung mit 5 g lufttrockenem Tonsil lieferte eine Probe keine merklich andere Farbreaktion. Nach nochmaliger Tonsilbehandlung änderte sich jedoch das Bild vollständig. Jetzt trat der orange Farbton des Phenolfarbstoffes auf; das Brenzkatechin war also völlig bzw. sehr weitgehend aus der Lösung herausgenommen worden[2]). In welchem Umfange dies der Fall war, konnte nicht ohne weiteres entschieden werden, da die Möglichkeit bestand, daß die Farbreaktion geringer Mengen Brenzkatechin entweder durch die des offenbar noch reichlich vorhandenen Phenols verdeckt wurde oder überhaupt ausgeblieben war. Brenzkatechin kuppelt bekanntlich sehr schlecht. Auch mit Fluorendiazoniumchlorid verläuft die Reaktion unbefriedigend[3]). Die wünschenswerte exaktere Verfolgung der Adsorption war nun in diesem Falle möglich, da sowohl für Phenol wie Brenzkatechin einwandfreie analytische Verfahren vorhanden sind. Ersteres läßt sich nach Koppeschaar[4]) titrimetrisch, letzteres als Brenzkatechinblei[5]) gravimetrisch bestimmen.

Die selektive Wirkung von Tonsil gegenüber einer Lösung von je 1 g Phenol und Brenzkatechin in 100 ccm Benzol wurde nun in folgender Weise untersucht. Die Lösung wurde mit 5 g Tonsil AC 130° 1 Minute kräftig geschüttelt, filtriert und 10 ccm des Filtrats mit Wasser ausgezogen. Das in der Lösung vorhandene Brenzkatechin ging hierbei in das Wasser über und wurde daraus mit Bleiazetat als Brenzkatechinblei abgeschieden. Der Niederschlag wurde gut ausgewaschen, bei 105° getrocknet und dann ge-

[2]) Daß man das Verfahren gegebenenfalls zum qualitativen Nachweis mehrwertiger neben einwertigen Phenolen verwenden kann, sei hier nur erwähnt.

[3]) Bielenberg-Goldhahn-Pluskal, Ber. d. Dtsch. chem. Ges. **73**, 880 (1940).

[4]) Z. analyt. Chem. **15**, 233 (1876).

[5]) Degener, J. prakt. Chem. **20**, 320 (1879).

wogen. Aus seiner Menge (57,3 mg) ergab sich, daß durch die einmalige Behandlung mit Tonsil 44,4 Proz. des ursprünglich vorhandenen Brenzkatechins der Lösung entzogen worden waren. Die verbliebene benzolische Lösung wurde mit 5 g Tonsil behandelt. Diesmal konnten aus 10 ccm des Filtrats 17,7 mg Brenzkatechinblei abgeschieden werden; d. h. durch zweimalige Tonsilbehandlung waren der ursprünglichen Lösung insgesamt 82,9 Proz. des vorhandenen Brenzkatechins entzogen worden. Nach der dritten Tonsilbehandlung der Lösung war Brenzkatechin überhaupt nicht mehr nachzuweisen. Das noch vorhandene Phenol wurde aus einer Probe der verbliebenen Lösung mit Natronlauge ausgezogen und, nach Ansäuern, nach Koppeschaar bestimmt. Es ergab sich, daß noch 50 Proz. des ursprünglich vorhandenen Phenols in der Lösung verblieben waren. Durch dreimalige Tonsilbehandlung der benzolischen Lösung von Brenzkatechin und Phenol war also ersteres vollständig, letzteres aber nur zur Hälfte entfernt worden. Damit war die selektive Wirkung des Tonsils auch exakt bewiesen.

Wir haben dann noch die selektive Wirkung von Floridin XXF und Tonsil gegenüber anderen mehrwertigen Phenolen mit Hilfe der Farbreaktion verfolgt. Hier mußte wegen der geringen Löslichkeit der meisten Substanzen mit Chinolinzusätzen gearbeitet werden. Aus Benzol-Chinolin-Gemischen (98:2) ließ sich Phenol auch durch siebenmaliges Ausschütteln mit Floridin bzw. Tonsil offenbar nicht in erheblichem Umfange entfernen. Orzin wurde durch siebenmalige Floridineinwirkung ebenfalls nicht merklich herausgenommen, wohl aber quantitativ durch fünfmalige Behandlung der Lösung mit Tonsil. Brenzkatechinlösungen ergaben nach siebenmaliger Behandlung mit Floridin bzw. viermaliger mit Tonsil einen negativen Ausfall der Farbreaktion, solche von Resorzin nach siebenmaliger Floridin- bzw. fünfmaliger Tonsilbehandlung.

Damit war also einerseits gezeigt, daß die zweiwertigen Phenole stärker adsorbiert werden als die einwertigen, und andererseits, daß auch Unterschiede in der Adsorption der zweiwertigen bestehen. Gleichzeitig ergab sich eine deutlich unterschiedliche Wirkung von Floridin XXF und Tonsil AC.

Entsprechende Beobachtungen konnten wir bei Verwendung dreiwertiger Phenole machen. Da diese noch schwerer benzollöslich sind als die zweiwertigen, wurde ein Benzol-Chinolin-Gemisch 80:20 verwendet. Die Farbreaktion blieb aus nach achtmaliger Tonsilbehandlung der Lösung des Brenzkatechins, nach acht- bis neunmaliger der Phlorogluzin- und sechsmaliger der Pyrogallol-Lösung.

Wenn auch alle diese Feststellungen in quantitativer Hinsicht noch viele Wünsche offen lassen, so zeigen sich doch schon — zum Teil überraschend starke — Unterschiede in der Adsorbierbarkeit der einzelnen Oxybenzole, die zu einer Weiterverfolgung der Erscheinungen anregen. Diese ist zunächst noch erschwert durch den Mangel an geeigneten analytischen Verfahren zur Bestimmung einzelner Phenole. Entsprechende Arbeiten sind mit Erfolg im Gange[6]), so daß wir hoffen, demnächst eingehendere Mitteilungen folgen lassen zu können.

Zusammenfassung.

Lösungen einzelner Mono-, Di- und Trioxybenzole werden mehrfacher Behandlung mit Tonsil bzw. Floridin unterworfen und die Wirkung der Adsorbentien mit Hilfe einer Farbreaktion verfolgt. Es ergibt sich, daß anscheinend die Trioxybenzole am stärksten, Dioxybenzole schwächer und Monooxybenzole am schwächsten adsorbiert werden. Offensichtlich werden auch die einzelnen Vertreter dieser Gruppen verschieden stark adsorbiert. Exakte Feststellungen darüber bleiben mangels geeigneter analytischer Verfahren weiteren Arbeiten vorbehalten.

[6]) Bielenberg-Goldhahn-Zoff, Öl u. Kohle 37, 496 (1941).

Aus dem Forschungslaboratorium für Rheologie und Viskosimetrie der Fa. Gebr. Haake, Medingen-Dresden.

Die Plastizität des Eises.

Von F. Höppler (Dresden). (Eingegangen am 22. August 1941)

Der Begriff der Plastizität ist komplexer Natur und eine auch nur qualitativ präzise Definition dieses Verhaltens der Materie steht derzeit noch aus. Während die plastische Verformung amorpher und kolloiddisperser Stoffe in erster Linie als ein Prozeß betrachtet werden muß, bei welchem die diskreten Bausteine ihre Lage individuell ändern, also ein vollkommener Platzwechsel der Gefügeeinheiten durch die dem Stoff aufgezwungene Spannung bewirkt wird, bewegen sich bei Kristallen geschlossene Gefügeverbände in dünnen Schichten nach kristallographisch gegebenen Richtungen. Die Ebenen, in denen die Gleitung erfolgt, stimmen im allgemeinen mit denjenigen der höchsten Atombesetzungen im Kristallgitter überein. In Polykristallen dagegen kann der Mechanismus dieser „kristalloplastischen" Verformung nicht so einfach verfolgt werden wie beim Einzelkristall. Hier sind die Korngrenzen die Stellen, von wo aus die Gleitungsmöglichkeiten der Kristallkörner erschwert werden. Wenn der Stoff in den Grenzen seiner Körner fest zusammenhält, kann er durch tangential angreifende Schubspannungskräfte um so schwerer zum plastischen Fließen gebracht werden, je feiner sein Gefüge ist. Durch das Zusammenhalten der Korngrenzen werden die Gleitschichten teils zu Biegungen veranlaßt, die zunächst elastisch erfolgen, während ein anderer Teil, bei welchem die Translationsflächen parallel zu den angreifenden Schubspannungskräften orientiert sind, bereits plastisches Fließen zeigt. Eine Trennung dieser kombiniert auftretenden Vorgänge ist kaum möglich, woraus sich die große Mannigfaltigkeit des verschiedenen plastischen Verhaltens der Polykristalle ergibt.

Die Kristallform des Eises ist dihexagonal-bipyramidal, in Fig. 1 (siehe Tafel zwischen Seite 158 und 159) ist ein solcher Eiseinkristall als hexagonales Prisma dargestellt. Bei Beanspruchung des Kristalles durch eine senkrecht zur Hauptachse x—y gerichtete Druckkraft werden die elementaren Plättchen, aus denen der Eiskristall aufgebaut ist, in den Translationsflächen abgleiten, was gleichbedeutend mit einer kristalloplastischen Verformung des Kristalles ist. Die Spuren dieser Plättchen wurden zuerst von F. A. Forel als feine, senkrecht zur optischen Achse verlaufende Streifen an Gletscherkörnern beobachtet (Forel'sche Streifen). Läßt man die gleiche Druckkraft in Richtung der Hauptachse auf den Kristall einwirken, so kann offenbar eine Translation nicht stattfinden; die Verformung des Kristalles erfolgt nur elastisch, da lediglich eine Verzerrung des Gitters der atomaren Bausteine zu beobachten sein wird. Sehr anschaulich läßt sich dieser Kristallbau auch am Glimmer (Kaliglimmer, Muskovit) verfolgen, der ebenfalls wie Eis in sechsseitigen Prismen kristallisiert, die sich parallel zur hexagonalen Basisfläche spalten lassen. Die elementaren Plättchen bzw. Plättchenpakete, aus denen der Glimmerkristall aufgebaut ist, sind hier bereits makroskopisch realisierbar.

Durch die vorstehenden Überlegungen war der Gang der Untersuchungen vorgezeichnet. Um reproduzierbare Meßergebnisse zu erhalten, mußte das Versuchsmaterial stets das gleiche Gefüge aufweisen. Als Meßinstrument wurde das Höppler-Konsistometer[1]) verwendet, und zwar die Meßeinrichtung I mit dem kleinen Kugelstab 12,7 mm ⌀. Die Meßtemperaturen (— 30° bis — 1°) wurden durch einen Ultra-Thermostat nach Höppler mit zwischengeschaltetem Kältespeicher auf $\pm$ 0,02° konstant gehalten, der Aufbau der Meßapparatur ist aus Fig. 2 ersichtlich.

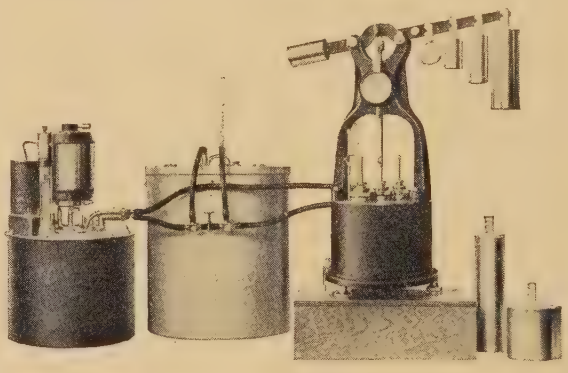


Fig. 2

Würde man das in die Meßbehälter eingefüllte redestillierte Wasser durch planlose Unterkühlung gefrieren lassen, so wären naturgemäß keine reproduzierbaren Meßergebnisse zu erwarten. Bei

[1]) F. Höppler, Beschreibung, Anwendung und Handhabung des Höppler-Konsistometers, zugleich eine Einführung in die Systematik und Nomenklatur der Viskosimetrie, Plastometrie und Elastometrie (Dresden 1940); ferner Kolloid-Z. **97**, 61 (1941) und Kautschuk **17**, H. 2 (1941).

der Unterkühlung tritt an vielen Stellen Kernbildung ein, und die Zahl dieser Kristallkeime ist vom Kühltempo abhängig. Von den Kernen aus wachsen Kristalle, bis sie zusammenstoßen, ihre Berührungsflächen sind nicht kristallographisch definierte, sondern in erster Linie durch den Wärmefluß bedingte Zufallsflächen. Ein derartiges allotriomorphes Makrokristallitgefüge erwies sich für die Untersuchung als ungeeignet. Nach vielen Vorversuchen wurde gefunden, daß verhältnismäßig scharf reproduzierbare Meßergebnisse dann erzielbar waren, wenn die Eisbildung in nachstehend beschriebener Weise durchgeführt wurde.

Fig. 3

Der Meßbehälter (Fig. 3) wird mit luftfreiem redestilliertem Wasser gefüllt und der Kugelstab in das Wasser eingeführt. Eine konische Spannzange sorgt für zentrale Lage der Kugel in dem Hohlzylinder. Um eine kristalloplastische Verformung nach dem Schema Fig. 1 (Mitte) zu gewährleisten, müssen die Eiskristalle im Meßbehälter mit ihren Hauptachsen radial orientiert sein. Dies ist der Fall, wenn die Behälterwandung schnell und tief gekühlt wird, denn die Eiskristalle wachsen dann stets mit der Kristallachse senkrecht zur Abkühlungsfläche. Nach Vortemperieren des Meßbehälters auf 0° wird derselbe in ein Kältebad gebracht, das aus einem Gemisch von Methanol mit Trockeneis (feste Kohlensäure) besteht und eine Temperatur von etwa — 80° aufweist. Sofort schießen von der Behälterwand dünne Eisnadeln nach der Mitte und in wenigen Sekunden ist die Eisbildung beendet.

Die so vorbereiteten Meßbehälter werden in das Instrument eingesetzt und temperiert. Bei Belastung der koaxial geführten Kugel durchfließt das Eis den konzentrischen Ringspalt zwischen Kugel und Hohlzylinder, der Kugelweg wird mit 0,0002 cm Genauigkeit vom Instrument angezeigt, die Zeit mit einer Stoppuhr bestimmt. Der Weg-Zeit-Quotient entspricht der mittleren Fließgeschwindigkeit v des Versuchsstoffes, während der Quotient aus Kugelbelastung und Kugelquerschnitt die Schubspannung τ darstellt. Bei den hohen Belastungen (bis 63 kg/cm²) erfolgt zunächst eine geringe elastische Deformation des Instrumentes (etwa 1,5 μ/kg), die bei Entlastung spontan und restlos zurückgeht und nicht berücksichtigt zu werden braucht. Aber auch das Eis erleidet zunächst eine elastische Verformung und eine für Kristallitgefüge typische Verfestigung,

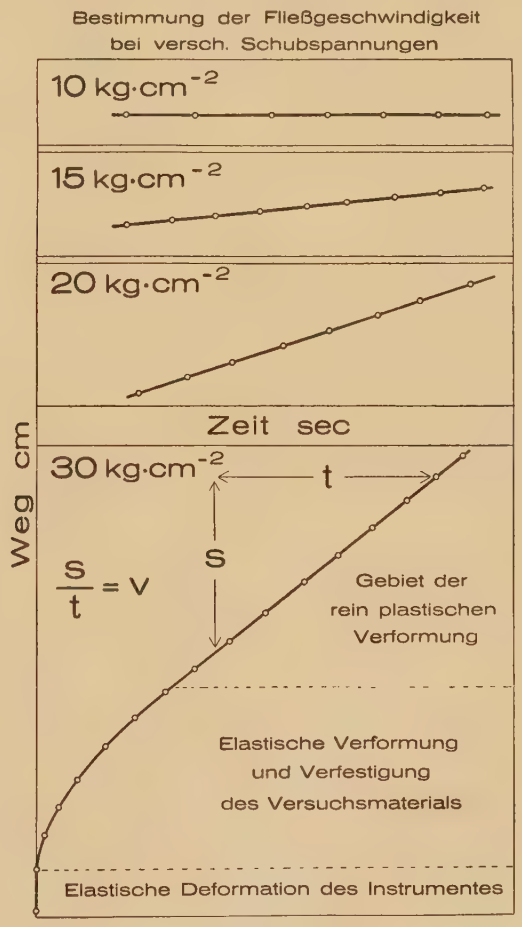


Fig. 4

gleichzeitig tritt aber schon plastische Verformung auf. Überträgt man die laufend abgelesenen Meßwerte in ein Koordinatensystem (Fig. 4), so erhält man für dieses Gebiet eine nach der Abszisse zu konkav gekrümmte Kurve, weil die elastische Verformung und Verfestigung sich der plastischen Verformung überlagert und zunächst eine größere Fließgeschwindigkeit vortäuscht. Erst wenn die beiden ersteren Erscheinungen abgeklungen sind, erfolgt rein plastische Verformung und die Kurve geht in eine Gerade über. Nur dieses Gebiet wird für die Bestimmung der Fließgeschwindigkeit ausgewertet, in Tabelle I ist eine derartige Meßreihe für Eis bei -5^0 und $\tau = 63\,kg/cm^2$ wiedergegeben. In gleicher Weise wird v bei unterschiedlichen Schubspannungen bestimmt; je niedriger τ, um so geringer wird die Neigung der Geraden zur Abszisse (Fig. 4).

Tabelle I. Bestimmung der Fließgeschwindigkeit bei -5^0 und $\tau = 63\,kg/cm^2$.

Temperatur °C	Zeit in Min.	Meßwerkanzeige mm
—5,02	0	5,650
5,00	1	5,790
5,00	3	5,900
4,98	5	5,960
4,98	9	6,050
5,02	12	6,100
5,00	16	6,154
5,01	21	6,215
4,98	37	6,370
5,00	41	6,410
5,03	48	6,468
5,00	58	6,550
4,98	67	6,622
4,98	75	6,688
5,00	85	6,770
5,00	94	6,850
4,98	100	6,900
4,98	110	6,970
5,00	120	7,062
5,02	140	7,226
5,01	160	7,392

Trägt man die ermittelten Fließgeschwindigkeiten als Funktion der angewendeten Schubspannung in ein Koordinatensystem ein, so erhält man die Fließkurve (Fig. 5) des untersuchten Stoffes. Innerhalb des Schubspannungsbereiches *A* verhält sich das Eis noch als fester Körper, d. h. die angelegte Schubspannung bewirkt lediglich eine elastische Verformung. Bei weiterer Erhöhung von τ beginnt das Eis zu fließen, d. h. sich bleibend zu verformen. Für diesen Punkt hat der Verf. die Bezeichnung Fließpunkt vorgeschlagen, im Gegensatz zu den Bezeichnungen „kritische Scherkraft", „Anlaßwert", „Scherstärke",

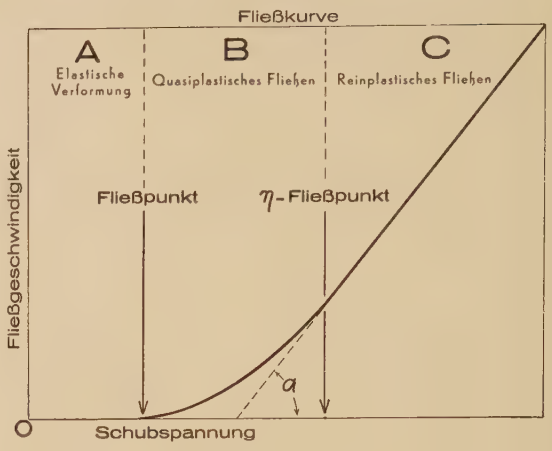


Fig. 5

„untere Fließgrenze" usw., die von amerikanischen und niederländischen Forschern für diese Erscheinung vorgeschlagen wurden, sich aber nicht allgemein einführen konnten. Am häufigsten noch findet man die Houwink'sche Bezeichnung „untere Fließgrenze", die aber auch nicht befriedigend ist, denn unter „Grenze" versteht man bekanntlich das Äußerste einer Sache oder Angelegenheit, hinter der sie aufhört, nicht aber beginnt. Verf. wählte die Bezeichnung „Fließpunkt" analog ähnlichen physikalischen Materialkonstanten; z. B. wird mit Schmelzpunkt diejenige Temperatur bezeichnet, bei der ein fester Körper unter Einwirkung von Wärme zu fließen beginnt. Fließpunkt ist demgemäß diejenige Schubspannung, bei der ein fester Körper unter Einwirkung von Druck zu fließen beginnt, wobei unter „Druck" in vorliegendem Falle die tangential angreifenden Schubspannungskräfte zu verstehen sind. Aus der Form der Fließkurve ist ersichtlich, daß für das Gebiet *B* keine Proportionalität zwischen τ und v besteht. Die angelegte Schubspannung wird nicht allein zur Kraftübertragung der aneinander vorbeigleitenden Schichten verbraucht, sondern muß auch noch weitere Arbeit insofern leisten, als sie z. B. sekundäre Bindungen zerstören und vorhandene anisodimensionale Gefügeeinheiten erst mit deren Längsachse parallel zur Strömungsrichtung orientieren muß. Denn man kann plastisch sich verformendes Eis durchaus als ein laminardisperses System auffassen. Die hierzu verbrauchte Kraft wirkt sich in einer Verzögerung der Fließgeschwindigkeit aus; wir bezeichnen das Gebiet *B* als quasiplastisches Fließen. Bei weiterer Erhöhung von τ klingen die genannten Erscheinungen ab, d. h. die weitere Verformung erfolgt nunmehr linear, und die Fließkurve geht in ihre

Asymptote über. Da von dieser Schubspannung ab η wieder in gewissem Sinne seine Bedeutung als Proportionalitätskonstante erhält, wird nach einem Vorschlag des Verf. dieser Punkt η-Fließpunkt genannt und das Gebiet C als reinplastisches Fließen bezeichnet. Die Verlängerung der Asymptote bildet mit der τ-Achse einen Winkel α, der bereits ein Maß für die Quasiviskosität η_Q[2]) darstellt, es besteht die Beziehung

$$\eta_Q = \frac{1}{\operatorname{tang} \alpha}.$$

Um reproduzierbare Meßergebnisse sicherzustellen, wurde zunächst jeder vorbereitete Meßbehälter bei -5^0 und $\tau = 63$ kg/cm² ausgemessen. Bei fast 80 Proz. aller Gefrierversuche konnte dann $v = 11{,}40 \pm 0{,}3$ cm/sec $\cdot 10^{-6}$ ermittelt werden. Es gelangten nur solche Proben zur weiteren Untersuchung, die diesen Bedingungen entsprachen. Die diesbezüglichen, bei unterschiedlichen Temperaturen und Schubspannungen ausgeführten Messungen sind in Tabelle II wiedergegeben, die zugehörigen Fließkurven in Fig. 6 dargestellt.

Hiernach ist das rheologische Verhalten des als achsenparalleler Polykristall vorliegenden Eises, bei Beanspruchung senkrecht zu den Hauptachsen, gekennzeichnet durch das Vorhandensein eines Fließpunktes, eines quasiplastischen Fließ-

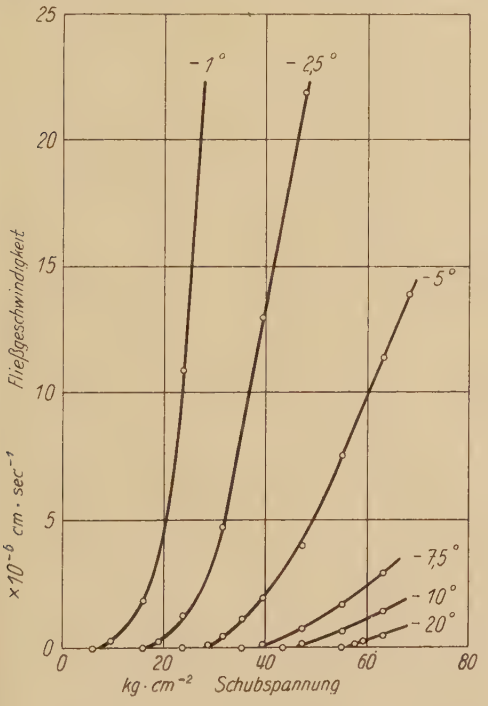


Fig. 6. Fließkurven von Eis.

[2]) Vgl. F. Höppler, Kolloid-Z. **97**, 61 (1941).

Tabelle II. Fließgeschwindigkeit und Quasiviskosität von Eis bei verschiedenen Temperaturen und Schubspannungen.

t °C	τ kg/cm²	v cm/sec 10^{-6}	η_Q cP
—1,02	63	260,5	$1{,}72 \cdot 10^{11}$
—1,01	47,2	132,0	$2{,}54 \cdot 10^{11}$
—1,00	31,5	31,8	$7{,}05 \cdot 10^{11}$
-0,99	23,6	10,92	$1{,}54 \cdot 10^{12}$
—1,02	15,8	1,86	$6{,}02 \cdot 10^{12}$
—1,00	9,5	0,22	$3{,}55 \cdot 10^{13}$
—1,00	5,9	0	∞
—2,51	63	57,2	$7{,}80 \cdot 10^{11}$
—2,50	47,2	24,2	$1{,}39 \cdot 10^{12}$
—2,50	39,4	13,06	$2{,}14 \cdot 10^{12}$
—2,51	31,5	5,60	$4{,}00 \cdot 10^{12}$
—2,48	23,6	1,27	$1{,}32 \cdot 10^{13}$
—2,48	18,9	0,24	$5{,}60 \cdot 10^{13}$
—2,50	15,8	0	∞
—5,01	63	11,40	$3{,}93 \cdot 10^{12}$
—4,99	47,2	4,00	$8{,}40 \cdot 10^{12}$
5,00	39,4	1,94	$1{,}44 \cdot 10^{13}$
—5,00	35,4	1,12	$2{,}23 \cdot 10^{13}$
—4,98	31,5	0,44	$5{,}09 \cdot 10^{13}$
—4,99	26,0	0,078	$2{,}39 \cdot 10^{14}$
—5,01	23,6	0	∞
—7,48	63	2,92	$1{,}54 \cdot 10^{13}$
—7,48	55	1,68	$2{,}33 \cdot 10^{13}$
—7,50	47,2	0,72	$4{,}67 \cdot 10^{13}$
—7,50	39,4	0,12	$2{,}34 \cdot 10^{14}$
—7,48	35,4	0	∞
—10,00	63	1,28	$5{,}30 \cdot 10^{13}$
—10,01	55	0,62	$6{,}32 \cdot 10^{13}$
—10,00	47,2	0,14	$2{,}40 \cdot 10^{14}$
—10,00	43,3	0	∞
—15,00	63	0,56	$7{,}80 \cdot 10^{13}$
—20,01	63	0,445	$1{,}07 \cdot 10^{14}$
—19,09	59	0,262	$1{,}60 \cdot 10^{14}$
—20,00	57,5	0,173	$2{,}35 \cdot 10^{14}$
—20,02	55	0	∞
—30,04	63	0,021	$2{,}13 \cdot 10^{15}$
—30,00	59	0	∞

kurvenverlaufes bei niedrigen und reinplastischen Fließens bei hohen Schubspannungen. Temperaturerniedrigung bewirkt eine Erhöhung des Fließpunktes. Die teils experimentell, teils graphisch ermittelten Fließpunkte sind in Tabelle III enthalten. Als Fließpunktkurve (Fig. 7) dargestellt, ergibt sich ein charakteristischer Verlauf dieser Fp/t-Funktion.

In der letzten Spalte der Tabelle II sind die aus τ und v berechneten Werte der Quasiviskosität η_Q des Eises mitgeteilt. Eine Anzahl Forscher haben bereits früher versucht (Tabelle IV), die „Viskosität" des Eises zu bestimmen und ihre Meßergebnisse in CGS-Einheiten angegeben.

Tabelle III. Fließpunkt von Eis.

Temperatur °C	Fließpunkt kg/cm²
— 1	7,0
— 2,5	17,5
— 5	25,5
— 7,5	37,0
-10	44,0
—20	56,5
—30	61,5

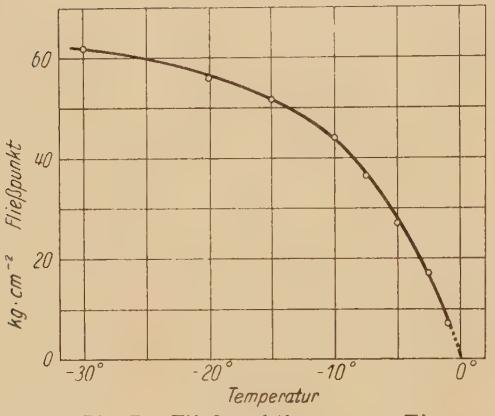


Fig. 7. Fließpunktkurve von Eis.

Derartige Viskositätsangaben sind jedoch wissenschaftlich nicht eindeutig, denn wir haben im Eis keinen Stoff vorliegen, dessen Zustand im Sinne der Phasenlehre eindeutig durch die Größen Temperatur und Druck gekennzeichnet wird. Um den nicht zu verkennenden Wert, den eine Viskositätsangabe für heterogene Systeme als sprachliches Verständigungsmittel besitzt, beizubehalten, ist es erforderlich, einen weiteren Beiwert (Schergefälle oder eine gleichartige Größe) als neue Variable einzuführen. Es ist dann durchaus möglich, auch eine „Viskosität" derartiger Stoffe zu definieren, da für einen gegebenen Wert des Schergefälles stets eine dem Newton'schen Ansatz entsprechende Beziehung zwischen Schubspannung und Geschwindigkeitsgradienten aufgestellt werden kann. Man gelangt auf diese Weise zu dem Begriff der Quasiviskosität η_Q, welche das „Verhalten" eines Stoffes kennzeichnet. Die Quasiviskosität η_Q (scheinbare Viskosität bei gegebenem τ oder v) eines heterogenen Systems ist demnach der Viskosität η eines homogenen Systems unter den gegebenen Bedingungen äquivalent.

Weiterhin sind, wie eingangs dargelegt, derartige η_Q-Angaben auch in kristallmorphologischer Hinsicht zu präzisieren und dabei vor allem die kristallographischen Richtungen anzugeben, in denen die Schubkräfte gewirkt haben. Herkunftsbezeichnungen, wie „Eis von der Newa" oder „Gletschereis" (Tabelle IV) sind ohne wissenschaftlichen Wert, dagegen wird eine Viskositätsangabe wie: Achsenparalleler Eispolykristall aus dest. H_2O, $\eta_Q \perp$ zur optischen Achse bei — 20° und $v = 0{,}445 \cdot 10^{-6}$ cm/sec $= 1{,}07 \cdot 10^{14}$ cP, schon eher den tatsächlichen Verhältnissen gerecht. Dieses Beispiel besagt, daß unter den angegebenen Bedingungen das Eis rund 10^{14}mal viskoser ist als Wasser bei Zimmertemperatur.

Werden sämtliche Messungen bei der gleichen Schubspannung ausgeführt, so lassen sich die Ergebnisse als Quasiviskositäts-Temperaturkurven darstellen, Fig. 8 zeigt eine solche η_Q/t-

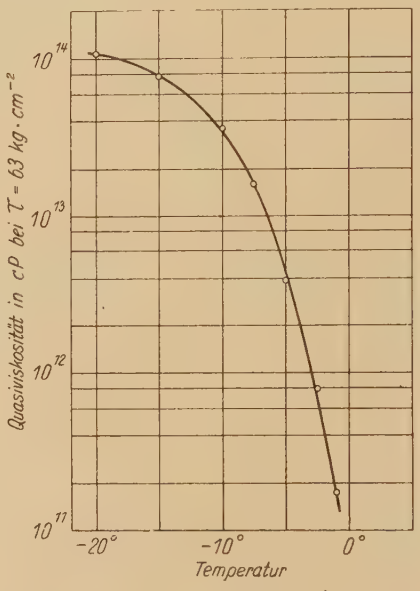


Fig. 8. Quasiviskosität von Eis.

Funktion bei $\tau = 63$ kg/cm². Aus der Kurve ist ersichtlich, daß in dem Temperaturintervall von — 10° bis 0° eine Temperaturdifferenz von 1° bereits eine Viskositätsänderung von 150 Proz. bewirkt. In dieser Hinsicht sind die Meßergebnisse älterer Forscher nur mit entsprechender Vorsicht zu werten. Die Arbeit von Deeley und Parr[3]), welche sich mit den Forschungsergebnissen von Mc Connel und Kidd, Weinberg, Main, Tyndall, Blümcke und Heß befaßt, enthält keinerlei Temperaturangaben. Ebenso hat Weinberg[4]), welcher die „Eisviskosität" nach einem Torsionsverfahren bestimmte, die in

[3]) R. M. Deeley und P. H. Parr, Philos. Mag. **26**, 85 (1913) und **27**, 153 (1914).

[4]) B. Weinberg, Proc. Ind. Assoc. Cult. Sci. **10**, 279 (1927).

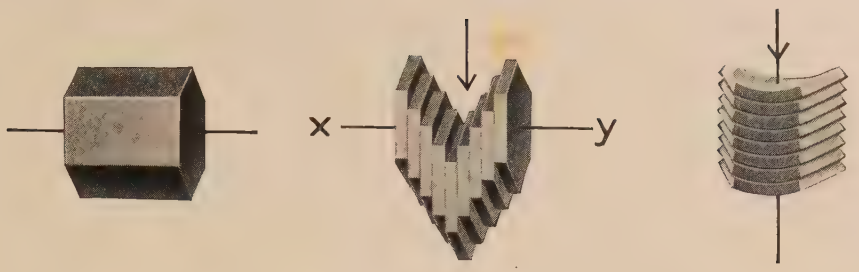


Fig. 1

Fig. 9

Tabelle IV.

Beobachter und Jahr	Meßmethode	„Viskosität" bzw. Quasiviskosität η_Q in cP
Main 1888	Gletscherbewegung	$6{,}0 \cdot 10^{14}$
Mc Connel und Kidd 1888	,,	$8{,}5 \cdot 10^{15}$
Weinberg 1907	,,	$8{,}0 \cdot 10^{14}$
Blümcke und Heß	,,	$1{,}7 \cdot 10^{15}$
Tyndall	,,	$7{,}9 \cdot 10^{15}$
Blümcke und Heß 1910	,,	$1{,}8 \cdot 10^{15}$
Blümcke und Heß 1910	,,	$1{,}5 \cdot 10^{16}$
Blümcke und Heß 1910	,,	$1{,}3 \cdot 10^{16}$
Weinberg 1927 (Eis von der Newa)	Torsion	$8{,}5 \cdot 10^{15}$ bis -14^0 $1{,}0 \cdot 10^{15}$ bis 0^0
Weinberg 1907 (Gletschereis)	,,	$1{,}9 \cdot 10^{15}$ bis -5^0 $5{,}0 \cdot 10^{14}$ bis 0^0
Mc Connel 1891	Biegung eines Eis-Einkristalles	$1{,}0 \cdot 10^{12}$
Höppler 1941 (Achsenparalleler Eispolykristall $\perp$ zur optischen Achse)	Bewegung einer Kugel im Eis (Höppler-Konsistometer)	$\eta_Q = 1{,}72 \cdot 10^{11}$ bis $2{,}13 \cdot 10^{15}$ je nach Temperatur (-1^0 bis -30^0) und Schubspannung (9,5 bis 63 kg/qcm)
Höppler 1941 (Eis aus Schnee)	Bewegung einer Kugel im Eis (Höppler-Konsistometer)	$\eta_Q = 1{,}6 \cdot 10^{15}$ bei -5^0 und $\tau = 35{,}4$ kg/qcm

Tabelle IV angegebenen Temperaturen nur geschätzt, da er ursprünglich keine Thermometer vorgesehen hatte und mit den später behelfsmäßig angebrachten nicht die Temperatur während der Messung bestimmen konnte, was er übrigens selbst als Mangel seiner Versuchseinrichtung bezeichnet. Selbst die bereits 1891 von Mc Connel durchgeführten Messungen an einem Eiseinkristall berücksichtigen die Meßtemperatur nicht. Bedenkt man ferner, daß die erstgenannten Forscher kristallmorphologisch eindeutig definierte Eise nicht für ihre Untersuchungen verwendet haben und die Meßergebnisse mit verschiedenartigen Untersuchungsmethoden erhalten wurden, so ist es immerhin bemerkenswert, daß die Versuchsergebnisse wenigstens in der Größenordnung einigermaßen übereinstimmen. Eine Zehnerpotenz mehr oder weniger kann naturgemäß durch die mangelnde Beachtung der Meßtemperatur erklärt werden.

Im allgemeinen liegen jedoch die an Gletschereis beobachteten Werte höher als die vom Verf. aufgefundenen. Auch hierfür ist eine Erklärung leicht zu geben; denn Gletschereis ist durch Zusammenbacken von Firnschnee entstanden und liegt demgemäß als ein allotriomorphes Kristallitgefüge vor, welches, wie eingangs dargelegt, bedeutend schwieriger plastisch verformbar ist als ein Einkristall bzw. ein achsenparalleler Polykristall. Mit dem Höppler-Konsistometer durchgeführte orientierende Messungen an druckverfestigtem Schnee ergaben bei $t = -5^0$ und $\tau = 35{,}4$ kg/cm einen η_Q-Wert von $1{,}6 \cdot 10^{15}$ cP, während unter denselben Bedingungen ein achsenparalleler Eispolykristall bei Beanspruchung $\perp$ zur optischen Achse nur einen η_Q-Wert von $2{,}2 \cdot 10^{12}$ cP hatte. Folgerichtig müßte ein Eiseinkristall unter den gleichen Versuchsbedingungen einen noch niedrigeren Wert ergeben. Verf. befindet sich hier in Übereinstimmung mit Mc Connel, der (Tabelle IV) — trotz nicht definierter Temperatur und Schubspannung — für einen Eiseinkristall bei Scherung senkrecht zur optischen Achse die „Eisviskosität" mit $1 \cdot 10^{12}$ cP angibt.

Es erscheint noch erforderlich, die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit gegenüber der Regelation abzugrenzen. Wasser gefriert, wenn ein großer Druck auf ihm lastet, erst bei niedrigerer Temperatur, umgekehrt gelingt es, Eis durch großen Druck wieder zu verflüssigen, z. B. wird nach Tammann Eis bei -20^0 unter einem Druck von 2000 Atm. verflüssigt. Da die Schmelzpunkterniedrigung des Eises nur $0{,}00731^0/\text{kg} \cdot \text{cm}^{-2}$ beträgt, würde die bei den vorliegenden Untersuchungen verwendete höchste Schubspannung von 63 kg/cm² den Schmelzpunkt des Eises noch nicht um $0{,}5^0$ erniedrigen; diese Erscheinung liegt also außerhalb des Beobachtungsgebietes. Immerhin ist zu bedenken, daß bei den Versuchen das Eis auch wirklich unter dem als Schubspannung angegebenen statischen Druck gestanden

hat, und man eine diesbezügliche Korrektur der Meßtemperaturen in Erwägung ziehen könnte. Es ist durchaus möglich, daß bei der Druckverflüssigung des Eises nicht alle Gefügeeinheiten zu gleicher Zeit gleichmäßig erfaßt, sondern gewisse „Lockerstellen" bereits bei relativ niedrigen Drucken bevorzugt werden. Letztere dürften einesteils durch den Kristallaufbau bedingt sein. Anderenteils kann aber (da optisch leeres Eis kaum herzustellen ist) ein in üblicher Weise erzeugtes Eis als eine Art fester Schaum angesehen werden, da es eine Unzahl ultramikroskopischer Luftblasen enthält. Ein mehr oder weniger orientiertes Auftreten solcher Luftbläschen wird naturgemäß die sekundären Bindungen zwischen den elementaren Plättchen, aus denen der Eiskristall aufgebaut ist, schwächen und zur Ausbildung bevorzugter Translationsflächen führen. Tangential angreifende Schubspannungskräfte werden demnach einen solchen Eiskristall nicht laminar verformen, sondern es kommt zunächst erst zu einem Abgleiten geschlossener Gefügeverbände (Plättchenpakete).

Der größte Experimentator auf dem Gebiete der Eisplastizität ist jedoch die Natur. In größtem Maßstabe finden fortlaufend gewaltige plastische Verformungen von Eis bei der Bewegung der Gletscher in ihrem Bett statt. Es handelt sich hier um ein plastisches Fließen des Gletschereises in geneigten Kanälen unter dem Einfluß der Gravitation bzw. der durch die nachdrückenden Eismassen erzeugten Schubspannungskräfte. Obwohl die Versuchsbedingungen dabei keineswegs sauber definiert sind, ist es einer Anzahl von Beobachtern (Tabelle IV) doch gelungen, mit verschiedenen vereinfachten Annahmen die „Viskosität" von Eis aus der Bewegung der Gletscher zu berechnen; wenigstens ist größenordnungsmäßig eine befriedigende Übereinstimmung mit Laboratoriumsversuchen zu erkennen. Man muß hierbei vor allem berücksichtigen, daß die Fließvorgänge im Gletscher viel zu wenig bekannt sind, um eine einwandfreie Rechnung durchführen zu können. Die größte Unsicherheit liegt hierbei in der Annahme über die Gleitung an der Gletschersohle, die Deeley und Parr[5]) auf 16 bis 69 Proz. der mittleren Geschwindigkeit schätzen, während andere Beobachter glauben, sie ganz vernachlässigen zu können.

Unter den Luftbildern des tödlich abgestürzten schweizer Fliegers W. Mittelholzer fand der Verf. eine Gletscheraufnahme, die vom rheologischen Standpunkt aus als einzigartig instruktiv bezeichnet werden muß, da sie die Strömungslinien des Gletschers ganz hervorragend erkennen läßt (Fig. 9). Es handelt sich um den Glacier du Géant an der Nordseite des Montblancmassivs. In einem riesigen, von Bergwänden eingeschlossenen Becken, dem Mer de Glace, sammelt sich der Firnschnee und verdichtet sich zu Firneis. Dieses ergießt sich wasserfallartig als „Eissturz" durch das „Gletschertor" in das Gletschertal. Der nun folgende Verlauf des Gletschers erinnert bezüglich der Form der Strömungslinien an das turbulente Fließen der Flüssigkeiten, und tatsächlich besitzt hier der Gletscher seine größte Geschwindigkeit und Gleitung an der Sohle. Erst später gehen diese „turbulenten" Strömungslinien in die vom laminaren Fließen her bekannte Parabelform über. Man kann die Strömungslinien des Gletschers auch als Demonstration eines Anlaufvorganges, der durch die allmähliche Ausbildung des Parabelprofiles beim Einsatz eines Fließvorganges gekennzeichnet ist, auffassen. Die mittlere Fließgeschwindigkeit des Gletschers beträgt etwa $180 \cdot 10^{-6}$ cm/sec und entspricht ungefähr den in der vorliegenden Arbeit ermittelten Fließgeschwindigkeiten.

[5]) Siehe Fußnote 3.

Zusammenfassung.

Die Bedingungen für eindeutige und reproduzierbare kristalloplastische Verformungen werden erörtert und festgelegt. Mit dem Höppler-Konsistometer werden Fließkurven von Eis innerhalb eines Temperaturbereiches von -1^0 bis -30^0 bei unterschiedlichen Schubspannungen bis zu 63 kg $\cdot$ cm^{-2} aufgenommen, mit dem Ergebnis, daß das rheologische Verhalten des als achsenparalleler Polykristall vorliegenden Eises gekennzeichnet ist durch das Vorhandensein eines Fließpunktes, quasiplastischen Fließkurvenverlauf bei niedrigen und reinplastisches Fließen bei hohen Schubspannungen. Aus den Meßergebnissen wird die Quasiviskosität η_Q errechnet, die stark abhängig ist von der Temperatur und der Schubspannung. Die Meßergebnisse bewegen sich in den Grenzen von $1{,}72 \cdot 10^{11}$ bis $2{,}13 \cdot 10^{15}$ cP und stimmen mit den Angaben älterer Autoren, deren Meßergebnisse und Berechnungen diskutiert werden, gut überein. Die Temperaturabhängigkeit der Quasiviskosität des Eises beträgt in dem Intervall von -1^0 bis -10^0 etwa 150 Proz. für 1^0.

Aus der Kolloidabteilung des Physikalisch-Chemischen Institutes der Universität Leipzig.

Eine neue Methode zur Bestimmung der Schaumfähigkeit, und die Einführung einer mittleren Lebensdauer τ zu ihrer Charakterisierung.

Von K. Hoffmann und H. Peter (Leipzig).

(Eingegangen am 25. August 1941)

1. Methodik.

Zur Definition des Schaumverhaltens von Flüssigkeiten gibt es bekanntlich eine große Anzahl verschiedener Prüfverfahren. Hierbei wird entweder auf mechanische Weise durch Umschütteln, Rühren, Schlagen od. dgl.[1, 2, 3]) oder aber durch Einleiten von Luft oder anderen Gasen ein Schaum erzeugt, dessen Höhe, Beständigkeit usw. verfolgt wird. Das Einleiten kann durch gewöhnliche Fritten[4, 5]), wie sie zum Filtrieren Verwendung finden, erfolgen, oder es können auch Spinndüsen[6]) hierzu in Anwendung gebracht werden.

Von diesen verschiedenen Methoden erscheint für genauere Untersuchungen die Methode des Einleitens von Luft weitaus am geeignetsten, da mit ihrer Hilfe die Schaumbildung weitaus reproduzierbarer gestaltet werden kann. Allerdings ist die Apparatur verhältnismäßig umständlich und die Reinigung ziemlich schwierig. Die Filterplatte muß immer sehr sauber sein, damit der Luftdurchtritt stets der gleiche ist. Andererseits sind die zähflüssigen Rückstände z. B. von eiweißhaltigen Flüssigkeiten, Ölen usw. besonders schwer aus der Meßapparatur zu entfernen.

Die neue Meßapparatur sollte daher so einfach wie möglich sein. Es wurde zunächst versucht, durch Einleiten von Luft durch eine umgebogene und zu einer kleinen Öffnung ausgezogenen Glasröhre einen regelmäßigen Strom gleichgroßer Luftblasen in der zu untersuchenden Flüssigkeit zu erzeugen. Diese war in ein Reagenzrohr eingefüllt. Die Luftblasen bildeten dann auf ihrer Oberfläche einen gleichmäßigen Schaum, dessen Höhe leicht zu messen war. Dieses Verfahren hat aber den einen Nachteil, daß der Blasenstrom sehr schlecht regelbar ist. Denn einerseits muß der Luftdruck eine gewisse Grenze, die durch die Oberflächenspannung und die Größe der Öffnung gegeben ist, überschreiten; dann aber steigt die Blasengeschwindigkeit sehr stark an, da das System dem Luftdurchtritt nur einen geringen Widerstand entgegensetzt.

Um den Luftwiderstand des Systems zu erhöhen, wurde zunächst eine Kapillare vorgeschaltet, und dann schließlich so vorgegangen, daß dickwandiges Glasrohr zu einer Kapillaren ausgezogen wurde, durch die die Luft in die Flüssigkeit einströmte.

Fig. 1 gibt ein Bild der vollständigen Versuchsanlage wieder. Auf der rechten Seite tritt die Preßluft des Instituts zunächst durch ein Druckrelais (D), das durch ein Quecksilbermanometer (R) gesteuert wird, ein. Das Druck-

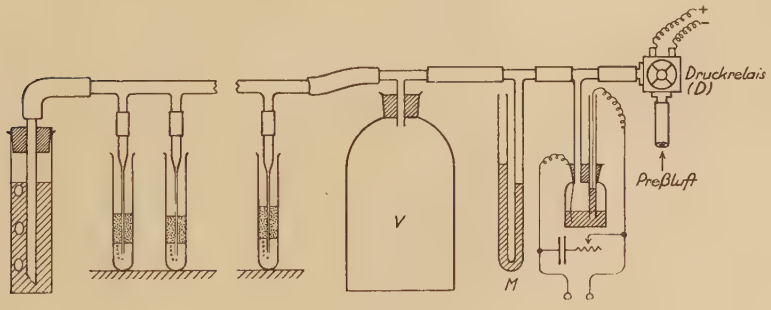


Fig. 1

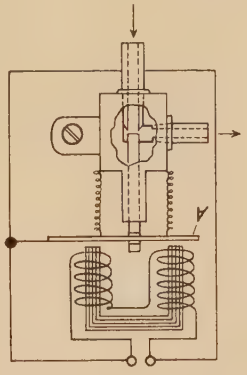


Fig. 2

relais ist in Fig. 2 schematisch dargestellt, durch Federn wird ein zylindrischer Rundkörper auf eine Passung gedrückt und sperrt damit den Luftdurchtritt. Wird der Anker A von dem Elektromagnet angezogen, so konnte die Luft hindurch-

[1]) C. Stiepel, Seifensieder-Ztg. **41**, 347 (1913).
[2]) E. L. Lederer, Kolloidchemie der Seifen (Dresden und Leipzig 1932).
[3]) E. L. Lederer, Seifensieder-Ztg. **63**, 231 (1936).
[4]) Wo. Ostwald und A. Siehr, Kolloid-Z. **76**, 33 (1936).
[5]) W. Mischke, Kolloid-Z. **90**, 77 (1940).
[6]) A. Imhausen, Kolloid-Z. **85**, 241 (1938).

treten. Das Druckrelais bestand aus einem einfachen Klingelrelais, das entsprechend umgebaut wurde.

Weiterhin ist ein Quecksilbermanometer (M) zur Druckablesung vorgesehen und schließlich gelangt die Luft in die Vorratsflasche V, die zum Ausgleich von Druckschwankung vorgesehen ist. An diese schließt sich ein mit einer Reihe von Zapfstellen versehenes Rohr an; an die Ansätze sind die Kapillarrohre mit Gummischlauch angeschlossen und tauchen in die Reagenzröhren ein, in denen der Schaum entwickelt wird. Die Reagenzröhrchen wurden vorher auf gleichen Durchmesser geprüft, in den meisten Fällen fanden solche von 16 mm Durchmesser Verwendung. Schließlich war für kleinere Drucke noch eine weitere Einrichtung zur Druckkonstanthaltung vorgesehen. Ein Glasrohr tauchte in einen mit Wasser gefüllten Standzylinder bis zu einer bestimmten Tiefe ein, wobei sich im ganzen System der entsprechende Druck einstellt und überschüssige Luft in Form kleiner Blasen entweicht. Die geringen hierbei noch auftretenden, auf dem zusätzlichen Blasenaustrittsdruck beruhenden Druckschwankungen störten nicht weiter, die Hauptsache ist nur, daß der mittlere Druck konstant bleibt. Für größere Drucke wurde diese Vorrichtung mit einer Schlauchklemme abgeklemmt und mit dem schon erwähnten Druckrelais gearbeitet. Dieses funktionierte recht zuverlässig und hielt den Luftdruck auf Bruchteile eines mm Hg konstant. Zur Unterdrückung der Funken wurde am Hg-Kontakt ein Kondensator (2 MF) und ein variabler Widerstand (50 Ω) eingeschaltet und durch Variation des Widerstandes eine funkenlose Kontaktgebung erreicht.

Wie schon erwähnt, ist die Apparatur mit einer Anzahl (10) von Anschlüssen versehen, eine Maßnahme, die sich für Reihenuntersuchungen als sehr zweckmäßig herausgestellt hatte. Für die Versuche sind eine größere Anzahl recht gleichmäßiger Kapillaren erforderlich, die nach verschiedenen Vorversuchen folgendermaßen hergestellt wurden. Dickwandiges Kapillarrohr wurde zunächst zu dünnen, mehrere Meter langen Stücken ausgezogen, und von diesen geeignete gleichlange Stücke in der in Fig. 3 gezeigten Weise mit Pizëin in geeignete Ansatzstücke eingekittet.

Zur Eichung dieser Stücke auf Luftdurchlässigkeit fand eine Apparatur nach Fig. 4 Verwendung. Es wurde hierbei die Zeit bestimmt, in der bei konstantem Überdruck das durch die Vorratskugel definierte Volumen durch die Kapillare ausströmte. Mit Hilfe dieser Messungen

Fig. 3

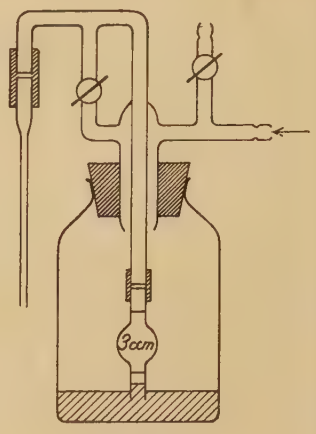


Fig. 4

konnten geeignete Kapillaren ausgewählt und geeicht werden, die dann für die eigentlichen Schaummessungen zur Verfügung standen.

An der Spitze dieser Kapillaren bilden sich in schneller Folge kleine Luftblasen aus, die in außerordentlich regelmäßigem Strome nach oben steigen und dort einen Schaum von einheitlicher Blasengröße und sehr regelmäßiger Anordnung bilden. Die Fig. 5 zeigt eine durch eine enge Küvette aufgenommene Blasenfolge und läßt

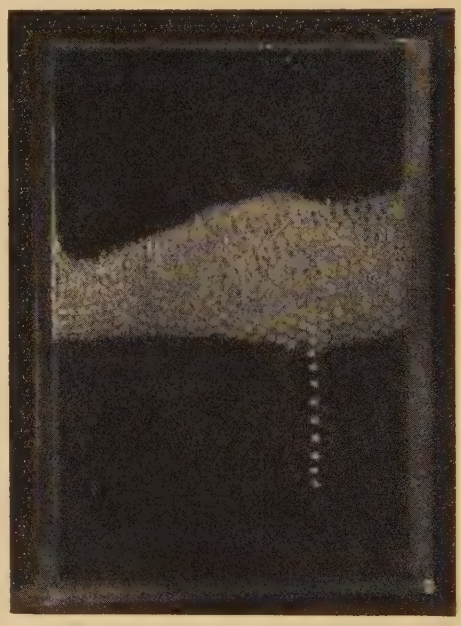


Fig. 5

gleichzeitig die Schaumstruktur erkennen. Die Fig. 6 stellt eine Auflichtphotographie der Schaumbildung in der gleichen Küvette dar. Hier

mußte die Belichtungszeit der Aufnahme etwas länger gewählt werden, so daß die aufsteigenden Blasen (zu sehen sind hier nur die von ihnen ausgehenden Reflexe) nicht ganz scharf, sondern etwas verwaschen erscheinen. Oberhalb der Flüssigkeit ist wieder die innerhalb kleiner Bereiche sehr regelmäßige Schaumstruktur zu erkennen.

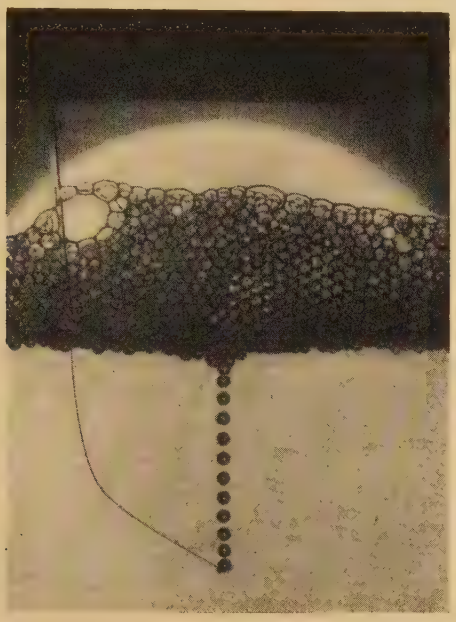


Fig. 6

Die Schaumoberfläche ist dagegen unregelmäßig begrenzt; das liegt aber einfach an der sehr engen Küvette, die nur wenige Blasen dick war, und der Schaumbewegung großen Widerstand entgegensetzte. Der Schaum steigt daher im wesentlichen über dem Entstehungsort hoch und fließt nur weniger nach den Seiten ab. Dagegen ergibt sich für die Reagenzglasversuche, wie die nächste Fig. 7 zeigt, auch eine sehr regelmäßige Oberfläche, deren Höhe gut bestimmt werden kann. Die Figuren lassen weiterhin erkennen, daß die einzelnen Schaumblasen erst in oder kurz unterhalb der Oberfläche zergehen oder sich zu größeren Blasen zusammenlagern, während sie unterhalb in der Masse des Schaumes in ihrer ursprünglichen Größe und Gestalt bestehen bleiben.

Es ist für ein einwandfreies Arbeiten der Kapillaren wichtig, daß das untere Ende ein wenig schief abgeschnitten ist, da dann die Blasen regelmäßig hintereinander auf einer Seite aufsteigen. Ist das untere Ende genau waagerecht, so treten die Blasen unregelmäßig und an verschiedenen Seiten auf.

Als charakteristisches Maß für die Schaumfähigkeit einer Flüssigkeit wird nun die Schaumhöhe, die sich in den Reagenzröhren einstellt, bestimmt, und zwar erfolgen die Messungen in der Weise, daß mit einem Stechzirkel oder auch direkt

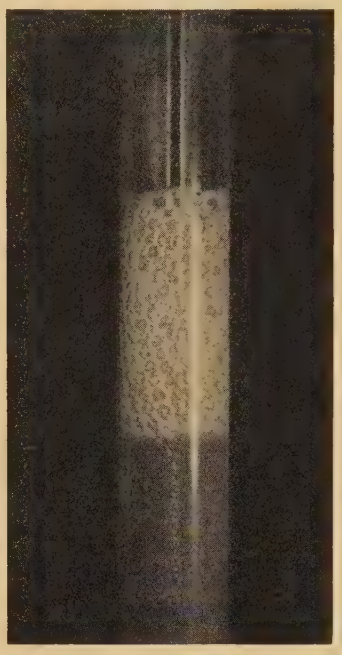


Fig. 7

mit einem Maßstab die Höhe der über der Flüssigkeit stehenden Schaumsäule bestimmt wird. Führt man nun solche Messungen für ein System aus, so zeigt sich, daß zunächst die Schaumhöhe linear mit der Zeit zunimmt, dann etwas hinter der Linearität zurückbleibt und schließlich in einen Endzustand übergeht, der dadurch gekennzeichnet ist, daß ebenso viele Blasen zerplatzen als neu entstehen, die Schaumhöhe schließlich einen konstanten Endwert erreicht.

2. Versuchsergebnisse.

Die nächsten beiden Fig. 8 und 9 zeigen diese Schaumanstiegskurven für ein und dieselbe Flüssigkeit für eine Reihe verschiedener Kapillaren. Es zeigt sich in allen Fällen der lineare Anstieg, dessen Steilheit von der durch die Kapillare hindurchtretenden Luftmenge abhängt, weiter der Übergangsbereich, und schließlich ebenso ausgeprägt der Endzustand, bei dem sich die Schaumhöhe auch nach langer Zeit nicht mehr oder nur ganz unwesentlich änderte.

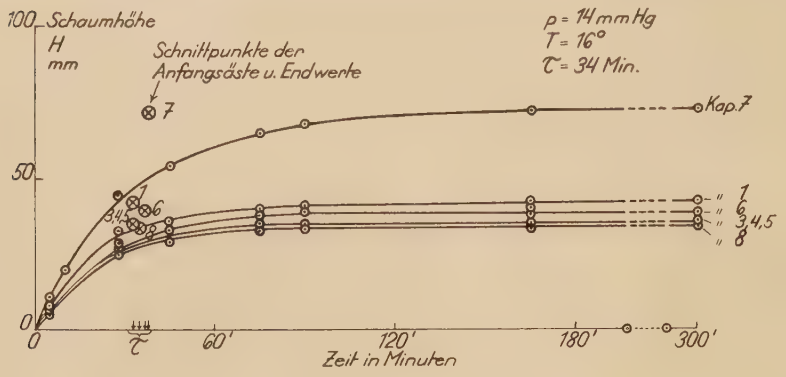


Fig. 8

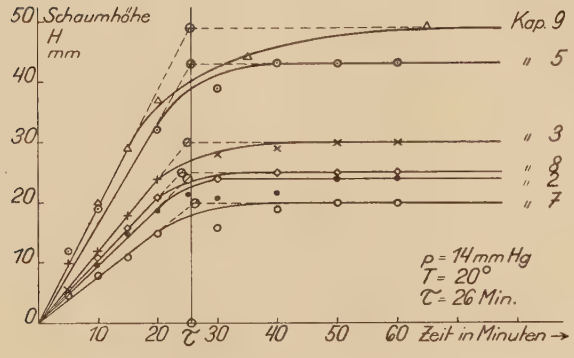


Fig. 9

Der Anstiegsast ist dadurch ausgezeichnet, daß hier alle Blasen beständig bleiben, die Flüssigkeit also linear hochschäumt. (Aus dieser läßt sich übrigens auch der Luftdurchtritt durch die Kapillare entnehmen.)

Nach einiger Zeit läßt die Hochschäumgeschwindigkeit immer mehr nach, bis sie schließlich null wird. Dieser Übergangsbereich ist dadurch gekennzeichnet, daß hier bereits eine mit der Zeit zunehmende Anzahl der Schaumbläschen platzt.

Der Endzustand schließlich stellt den Zustand des dynamischen Gleichgewichtes dar. Es zerplatzen dann in der Zeiteinheit ebenso viele Blasen als neu entstehen, die Gesamtzahl der Blasen und damit die Schaumhöhe ändert sich nicht mehr.

Es liegt auf der Hand, daß die beschriebene Meßanordnung ganz besonders zur scharfen Erfassung dieser Zustände geeignet ist. Die Blasengröße ist vollkommen gleichmäßig, ebenfalls bleibt die Durchströmgeschwindigkeit durch die Kapillare konstant, wohingegen die Frittenapparaturen hierbei mit gewissen Unsicherheiten behaftet sind. Schließlich ist die gesamte durch die Flüssigkeit perlende Luftmenge relativ gering, sie hält sich in der Größenordnung von 0,1—0,2 ccm/min, so daß auch die bei Frittenapparaturen beobachteten Änderungen des Schaumvermögens mit der Zeit in weit weniger starkem Maße zu erwarten sind[7]).

Die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse ist dementsprechend sehr gut. Als Beispiel seien die Tab. I—III

Tab. I. Schaumhöhen (mm) Kapillare 7, Druck 17 cm H_2O, Temperatur 20°.

Zeit	1. Messung am 19. 7. 41	2. Messung am 21. 7. 41	3. Messung am 23. 7. 41
5 Min.	5	—	6
10 Min.	8	7	8
15 Min.	11	11	12
20 Min.	15	15	14
25 Min.	16	16	17
30 Min.	16	18	17
40 Min.	19	18,5	18,5
50 Min.	19	19	20
1 Stde.	20	19	20
2 Stdn.	21	21	20
3 Stdn.	20	21	—
5 Stdn.	20	—	20

Tabelle II. Schaumhöhen (mm) Kapillare 5.

Zeit	1. Messung am 19. 7. 41	2. Messung am 21. 7. 41	3. Messung am 23. 7. 41
5 Min.	11	12	11
10 Min.	22	21	19
15 Min.	30	28	26
20 Min.	33	32	32
25 Min.	35	36	35
30 Min.	37	39	39
40 Min.	—	42	40
50 Min.	—	44	43
60 Min.	40	44	44
$1^1/_2$ Stde.	—	43	43
2 Stdn.	44	46	42
3 Stdn.	—	45	43

Tab. III. Maximale Schaumhöhen in mm für verschiedene Kapillaren, Druck 17 cm H_2O, Temp. 20°.

Zeit	Kapillaren					
	1a	3	4a	6a	9a	10
1 Stde.	31	30	20	33	25	27
2 Stdn.	30	30	21	32	27	28
3 Stdn.	32	30	21	33	28	28
4 Stdn.	33	30	22	34	30	27
5 Stdn.	32	30	21	35	30	27
8 Stdn.	31	29	22	34	29	28
18 Stdn.	33	30	21	33	29	28
22 Stdn.	—	29	—	—	—	29

[7]) Wo. Ostwald und A. Siehr, Kolloid-Z. **76**, 45 (1936).

angeführt, von denen Tabelle I und II die Schaumanstiegskurven von 2 verschiedenen Kapillaren an 3 aufeinanderfolgenden Tagen wiedergibt. Wie ein Blick auf die Zahlenreihen zeigt, werden in allen Fällen nahezu identische Werte gefunden. Schließlich zeigt Tabelle III noch ein Beispiel für die Konstanz der Endwerte, bei denen geringe noch auftretende Unterschiede auf statistischen Schwankungen bei dem nicht immer ganz gleichmäßigen Zerfall des Schaumes an der Oberfläche beruhen dürften.

3. Einfluß von Temperatur und Blasengröße.

Es war weiterhin von Wichtigkeit, den Einfluß der Temperatur auf die Schaumhöhe/Zeitkurven zu erkennen, nachdem sich herausgestellt hatte, daß die Messungen bei verschiedener Zimmertemperatur recht unterschiedliche Ergebnisse zeigten. Es wurden daher mit den gleichen Kapillaren eine Reihe von Schaumanstiegsmessungen bei Temperaturen zwischen 16° (niedrigste Zimmertemperatur) bis herauf zu 50° angestellt. Die Reagenzröhrchen wurden dabei in Wasserbäder von geeigneter Temperatur verbracht, und während der ganzen Meßdauer dort belassen.

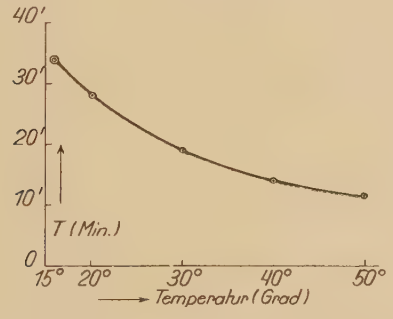


Fig. 10. Funktion : Lebensdauer : Temperatur.

Die Fig. 10 stellt die so erhaltene Temperaturabhängigkeit der Schaumhöhe (in der Figur ist statt der Schaumhöhe eine ihr proportionale, aber apparaturunabhängige Größe τ eingetragen, auf deren Bedeutung noch weiter unten eingegangen wird) dar, und zeigt deutlich die starke Abhängigkeit von der Temperatur auf. Die Schaumhöhe ändert sich z. B. in einem Temperaturintervall von 16 bis 20° um beinahe 20 Proz. Dies ist aber ein schon weit außer der Fehlergrenze der Messungen liegender Betrag. Es ist daher wichtig, den Temperatureinfluß in entsprechender Weise zu berücksichtigen.

Es sei bemerkt, daß der Temperaturgang weitgehend von der Natur der untersuchten Substanz abhängig sein wird, daß es andererseits auch Substanzen geben wird, die einen kleineren oder größeren Temperaturgang aufweisen werden. Bei den bisherigen mehr qualitativen Methoden zur Bestimmung der Schaumfähigkeit sind diese Fragen aber noch nicht mit solcher Deutlichkeit in Erscheinung getreten.

Die andere wichtige Variable, deren Einfluß zu untersuchen war, ist die Blasengröße. Hier gibt es zunächst zwei Methoden, um die Blasengröße zu variieren: 1. eine Änderung des Druckes, wobei mit wachsendem Druck die Blasengröße zunimmt, und 2. die Anwendung von Kapillaren mit größerem Durchmesser. Für die nachfolgenden Messungen wurde mit einer Variation des Druckes gearbeitet. Die Kurve der nachfolgenden Fig. 11 gibt nun die gefundene Abhängigkeit

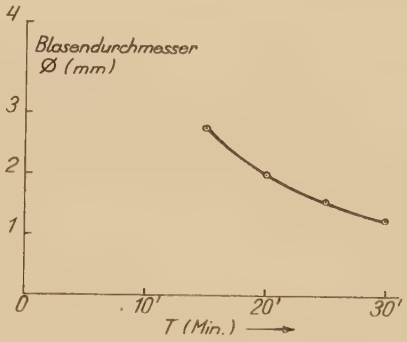


Fig. 11. Funktion : Lebensdauer : Blasengröße.

wieder. Dabei ist in Richtung der Ordinaten der Blasendurchmesser aufgetragen. Es wurde dazu die Anzahl der Blasen auf 10 mm Entfernung im Schaum ausgezählt. Als Abszisse ist die schon erwähnte, der Schaumhöhe proportionale Größe τ aufgetragen. Es ergibt sich auch hier eine Abnahme der Schaumstabilität mit zunehmender Blasengröße; da aber die Blasengröße bei den verwendeten Kapillaren nur sehr wenig schwankte, konnte eine Berücksichtigung des Einflusses der Blasengröße bei unseren Untersuchungen unterbleiben.

Theoretisch ist die Abnahme der Schaumstabilität mit der Blasengröße ohne weiteres zu erwarten, da ja feststeht, daß eine größere Blasenoberfläche auch viel empfindlicher sein wird, und schließlich sehr große Blasen schon nach kürzester Zeit platzen werden.

4. Diskussion der Versuchsergebnisse, Einführung einer mittleren Lebensdauer τ.

Das Ziel der Untersuchungen lief darauf hinaus, das Schaumverhalten nach Möglichkeit durch eine einzige Konstante zu charakterisieren,

die apparaturunabhängig sein sollte, und mit deren Hilfe das Verhalten möglichst beliebiger Schäume eindeutig gekennzeichnet werden konnte. Wir gingen hierzu von der folgenden Arbeitshypothese aus.

Nimmt man an, daß alle Schaumblasen genau die gleiche Lebensdauer besitzen, so würden in unserer Apparatur die Schaumanstiegskurven zunächst einen linearen Anstieg zeigen, siehe Fig. 12a. Diese Anstiegsgeschwindigkeit ist bestimmt durch die Austrittsgeschwindigkeit der Luft aus der Kapillare. Dieser lineare Anstieg wird sich solange fortsetzen, bis die zuerst entstandenen Blasen ihre maximale Lebensdauer erreicht haben. Von diesem Moment an werden — die Blasenbildungsgeschwindigkeit ist ja als konstant vorausgesetzt — ebensoviele Blasen zergehen als neu entstehen; die Schaumhöhe bleibt also konstant. Der Knickpunkt, in dem der ansteigende Ast in den horizontalen Endast übergeht, ergibt dann unmittelbar die gesuchte Lebensdauer τ der Blasen. Die Aufstellung eines solchen Begriffes wäre für Schaumuntersuchungen insofern sehr wertvoll, als dann aus einfachen Messungen aus einer Versuchsapparatur Aussagen über die Lebensdauer und damit über das Schaumverhalten bei ganz beliebigen experimentellen oder technischen Verhältnissen gegeben werden könnten.

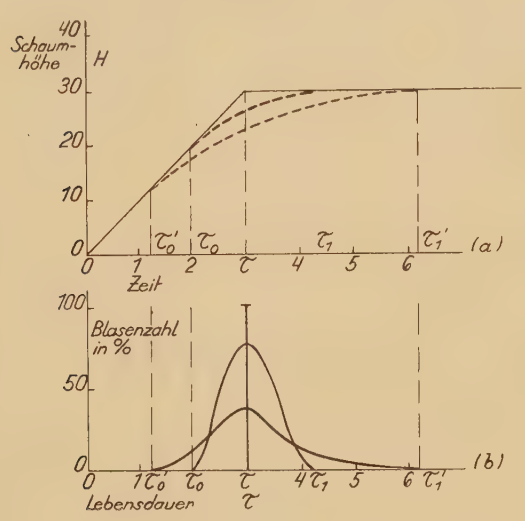


Fig. 12

Läßt man noch weiterhin zu, daß die Lebensdauer aller Blasen nicht gleich ist, sondern es solche mit kleinerer Lebensdauer gibt, andererseits aber auch welche mit größerer Lebensdauer existieren, so daß die Lebensdauer der Blasen nach Art einer Gauss'schen Verteilungskurve um einen Mittelwert zu liegen kommt, so gelangt man schließlich zu den gestrichelten Schaumanstiegskurven. Dabei kann aus dem Grad der Abweichung gegenüber dem streng linearen Fall direkt auf die Breite der Verteilungskurve rückgeschlossen werden. So würde z. B. zu der unteren gestrichelten Kurve (2), die bereits nach der Zeit τ_0' den linearen Anstieg verläßt, in der Verteilungskurve ein Anteil der Blasen von entsprechend kurzer Lebensdauer auftreten. Ihr Maximum hat die Verteilungskurve wieder zur Zeit τ, der Zeit der mittleren Blasenlebensdauer. Aber es treten auch längerlebige Blasen auf, und erst zur Zeit τ_1', in der die gestrichelte Kurve in den Endast einmündet, ist die maximale Lebensdauer erreicht. Andererseits gehört zu der oberen gestrichelten Kurve (1) eine steilere Verteilungskurve (1), die sich nunmehr zwischen den Zeiten τ_0 und τ_1 erstreckt.

Mit Hilfe dieser Vorstellungen lassen sich auf einfache Weise die Schaumanstiegskurven der Fig. 8 und 9 mit einer Zahl kennzeichnen. In den Figuren sind jedesmal die Kurven einer Mehrzahl von Kapillaren aufgetragen. Die Ablesungen erfolgen zu Beginn alle 5 Minuten, späterhin, im Gebiet der Endwerte, wo die zeitliche Änderung nur noch schwächer war, in entsprechend größeren Zeitintervallen. Die Einschaltung und die Ablesungen waren bei den einzelnen Kapillaren jeweils um eine halbe Minute versetzt. Also bei Kapillare 1 z. B.: 0′, 5′, 10′, bei Kapillare 2: 0′ 30″, 5′ 30″, bei Kapillare 3: 1′, 6′, 11′ usw., um für die einzelnen Meßpunkte genügend Zeit zum Ablesen und Notieren zu haben.

Die Kurven der beiden Fig. 8 und 9 sind jeweils im gleichen Maßstab eingetragen, und die einzelnen Meßpunkte liegen gut auf den entsprechenden Kurven. Es stellen sich in allen Fällen zu Beginn die linearen Anstiegsäste ein, deren Steilheit einfach durch die sekundlich hindurchtretende Luftmenge gegeben ist, dann biegen die Kurven allmählich um und erreichen schließlich einen Endwert. Die einzelnen Kurven und ebenso die Endwerte schwanken natürlich etwas um einen Mittelwert. Dies ist leicht zu verstehen, wenn man sich vor Augen hält, daß der Vorgang des Schaumzerfalls weitgehend statistischen Charakter aufweist. Manchmal platzt an der Oberfläche gleich eine große Anzahl von Blasen in sich zusammen, ein anderes Mal bleiben die Blasen länger ganz, oder es bildet sich unterhalb der Oberfläche aus vielen kleinen eine oder mehrere größere Blasen, wie es auch Fig. 6 zeigt, usw.

Die besten Ergebnisse werden erhalten, wenn

die Schaumsäule im Endzustand eine Höhe von 25—35 mm hat. Ist sie kleiner, so sind die Messungen der Schaumhöhe nicht mehr so genau, wird sie größer, so bildet sich die Oberfläche nicht mehr so regelmäßig aus.

Die experimentell erhaltenen Kurven besitzen den gleichen Verlauf, wie die in Fig. 12 gestrichelten, theoretisch abgeleiteten Schaumanstiegskurven. Wir können also auf die entsprechende Art die Werte der mittleren Lebensdauer für sie bestimmen. In Fig. 9 haben wir die Tangenten an die Anfangsäste eingezeichnet, und die Tangenten an die Endwerte rückwärts bis zum Schnittpunkt verlängert. Die einzelnen Schnittpunkte geben, auf die Zeitachse heruntergeprojiziert, die τ-Werte. Ein Blick auf die Figur zeigt, daß diese Werte für alle Kapillaren gleich sind, also τ eine apparaturunabhängige Konstante darstellt. Aus der Figur läßt sich das τ ablesen, es beträgt in diesem Fall 26′, unabhängig davon, wie hoch der Endwert ist, oder wie steil der Anfangsast verläuft.

Ebenso zeigt auch die Fig. 8 eine Reihe von solchen Kurven. Um diese Figur nicht unnötig zu komplizieren, sind hier die Tangentenkonstruktionen nicht im einzelnen ausgeführt, es sind nur die einzelnen Schnittpunkte, die die Werte der mittleren Lebensdauer definieren, eingetragen. Auch hier erhalten wir wieder nahezu identische τ-Werte — sie liegen im einzelnen zwischen 33 und 38 Minuten und ergeben im Mittel eine Lebensdauer von 34′. Der höhere τ-Wert bei dieser Versuchsreihe rührt von dem Einfluß der Temperatur her, die hier 16° an Stelle 20° bei den obigen Messungen betrug.

Dieser Einfluß der Temperatur ist bereits weiter oben erwähnt. Die nachfolgende Tabelle IV gibt noch einmal am Beispiel eines höheren Kohlenwasserstoffes die verschiedenen τ-Werte für die Temperaturen bis zu 50° wieder. Es drückt sich die starke Temperaturabhängigkeit von τ deutlich in den Zahlenwerten aus; sie gehen von 34′ bei 16° bis auf 11,5′ bei 50° zurück.

Tabelle IV. Einfluß der Temperatur auf τ.

Temperatur	τ
16°	34 Min.
20°	26 Min.
30°	19 Min.
38,6°	14,5 Min.
48°	12 Min.

Ebenso zeigt die Tabelle V den Zusammenhang zwischen τ und der Blasengröße an.

Tabelle V. Einfluß von Blasengröße auf τ bei 20°.

Blasengröße (⌀)	τ
2,8 mm	15 Min.
2,0 mm	20 Min.
1,6 mm	25 Min.
1,25 mm	30 Min.

Die bisher beschriebenen Versuche haben dargetan, daß sich die bei der Bildung von Schäumen auftretenden Verhältnisse mit guter Annäherung durch die Einführung einer mittleren Lebensdauer τ beschreiben lassen. Bei weiterer Fortführung dieses Gedankens ergeben sich verschiedene Schlußfolgerungen, von denen nur einige hier angedeutet seien.

Da handelt es sich zunächst um den Einfluß der Schaumoberfläche gegen Luft. Es hat sich gezeigt, daß der Blasenzerfall vorwiegend in der Oberfläche eintritt. Somit wäre es denkbar, daß bei Vergrößerung der Oberfläche: Schaum gegen Luft unter sonst gleichen Versuchsbedingungen der Schaumzerfall schneller eintreten würde. Qualitative Versuche in verschieden weiten Reagenzröhren und in kleinen Bechergläsern haben allerdings keinen Anhalt für eine solche Abhängigkeit gegeben, sondern die mittlere Lebensdauer τ war auch hier konstant.

5. Vergleich der Theorie mit anderen Ansätzen.

In einer früher erschienenen Arbeit über den Schaumzerfall von Seifenlösungen hat Lederer[8]) zur Erklärung der Schaumzerfallskurven vorgeschlagen, die Schaumzerfallsgeschwindigkeit jeweils der Gesamtanzahl der vorhandenen Schaumblasen proportional anzunehmen, ohne Rücksicht darauf, wie alt im einzelnen die Schaumblasen selbst sind. Man hat also

$$-dN = \beta \cdot N \cdot dt$$

(N ist die Anzahl der Blasen, β ist eine Konstante). Dieser Ansatz kann aber auch dazu dienen, den Verlauf der Schaumanstiegskurven zu ermitteln, wenn man berücksichtigt, daß in den Reagenzröhrchen in regelmäßiger Folge und mit der Geschwindigkeit v_0 neue Schaumblasen entstehen. Für die zeitliche Änderung der Gesamtschaumblasenzahl ergibt sich nunmehr:

$$-dN = (\beta N - v_0)\, dt.$$

[8]) E. L. Lederer, Fettchem. Umschau **40**, 69 (1933).

Nach Umformung in

$$-dt = \frac{dN}{\beta N - v_0}$$

läßt sich dieser Ansatz leicht integrieren, und man erhält:

$$C + t = -\frac{1}{\beta} \ln (\beta N - v_0),$$

C = Integrationskonstante, oder

$$\beta N - v_0 = C' \cdot e^{-\beta t}.$$

Führen wir nun noch die Anfangsbedingung ein, daß zur Zeit $t = 0$ auch die Blasenzahl $N = 0$ sein soll, so ergibt sich schließlich folgender Ausdruck:

$$\beta N - v_0 = -v_0 \cdot e^{-\beta t}.$$

Hiernach erhalten wir Schaumanstiegskurven von dem in der Fig. 13 gezeigten Typ. Die Kurve ist in Parameterdarstellung gezeigt. Als Ordinate ist wieder die Schaumhöhe und als Abszisse die der Zeit proportionale Größe βt aufgetragen. Die durch den 0-Punkt gelegte Tangente schneidet den Endast nach der Zeit $\beta t = 1$ oder $t = 1/\beta$, wobei $1/\beta$ in diesem Ansatz genau die gleiche Rolle spielen würde wie τ.

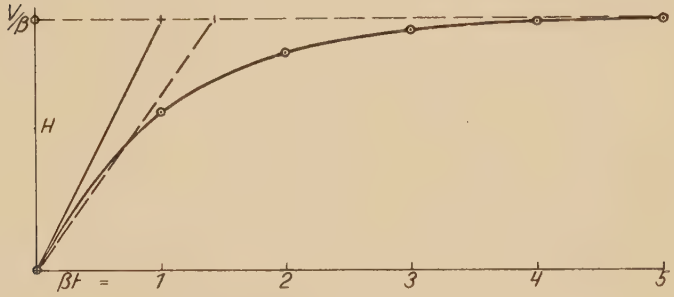


Fig. 13

Vergleicht man nun diesen Kurventyp mit dem experimentell erhaltenen, so ergibt sich der folgende Unterschied: Die experimentellen Kurven schmiegen sich weitaus besser und weitaus länger ihren Tangenten an, als dies hier der Fall ist.

Man könnte vielleicht noch der Meinung sein, daß die experimentellen Anstiegstangenten in Richtung der gestrichelten Geraden verlaufen könnten, und die Abweichung infolge von kleinen Meßfehlern sich der Beobachtung entzogen hätte. Allein, dieser Einwand läßt sich auch prüfen. Die Anstiegstangente stellt ja das in der Zeiteinheit austretende Luftvolumen dar, und dies kann während der Messung mit Hilfe der Apparatur nach Fig. 4 bestimmt werden. Auch diese Prüfung hat ergeben, daß der Schaumanstieg für längere Zeit proportional der austretenden Luftmenge verläuft, und nicht schon zu Anfang so schnell abfallend wie in Fig. 13.

Es ist also festzustellen, daß der Ansatz von Lederer, wonach der Blasenzerfall nicht proportional ihrer Lebensdauer, sondern unabhängig davon nur von ihrer Gesamtzahl abhängig sind, auf die von uns untersuchten Flüssigkeiten und Öle nicht zutrifft. Es liegt aber im Bereich des Möglichen, daß z. B. bei der Untersuchung von wässerigen Lösungen solche Verhältnisse vorgefunden werden.

6. Theorie der Schaumzerfallskurven.

Zur weiteren Prüfung der theoretischen Vorstellungen wurden noch Bestimmungen von Schaumzerfallskurven durchgeführt.

Nach unseren Anschauungen sind dabei zwei Fälle zu unterscheiden.

1. Bricht man das Schäumen noch vor Erreichen der Zeit τ ab, also noch im Bereich des Hochschäumens, so ist nach der schematischen Fig. 14a zu erwarten, daß die Schaumhöhe zu-

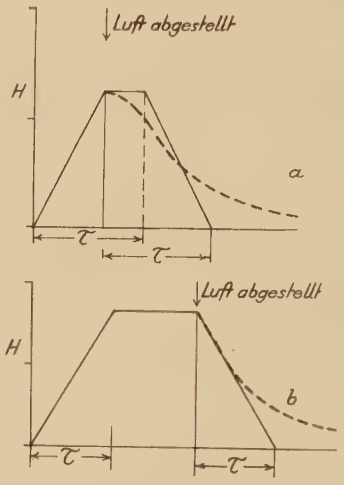


Fig. 14

nächst bis zu der Zeit τ konstant bleibt, und dann linear gegen Null abnimmt. Da die Lebensdauer nun nicht für alle Blasen gleich τ ist, sondern sich in der schon gezeigten Weise um diesen Mittelwert verteilt, werden in Wirklichkeit die gestrichelten Kurven, die sich mehr oder weniger gut an die theoretischen anschmiegen, zu erwarten sein.

2. Hier wird das Schäumen erst nach Erreichen des Gleichgewichtszustandes abgebrochen (Fig. 14b). In diesem Fall ist theoretisch zu erwarten, daß der Schaumabfall linear bis zur Abszisse erfolgt, wobei die hierzu erforderliche Zeit mit τ identisch ist. (Im Augenblick der Schaumunterbrechung sind im Schaum Blasen

von ganz verschiedenem Alter, wobei spätestens nach der Zeit τ alle Blasen zergangen sein müssen.) In Wirklichkeit werden die Kurven auch hier, wie gestrichelt angedeutet, konvex zur Abszissenachse verlaufen, und es wird nur die Anfangstangente auf der Abszissenachse das Stück τ abschneiden.

Die experimentelle Verfolgung des Schaumzerfalles ergab die Kurven der Figuren 15, 16, 17. Bei Fig. 15 wurde die Schaumentwicklung nach 10′, bei Fig. 16 nach 15′ bei einem τ von 26′, und die Kurven der Fig. 17 schließlich nach Erreichen des Gleichgewichtszustandes (τ betrug hier 34′) aufgenommen.

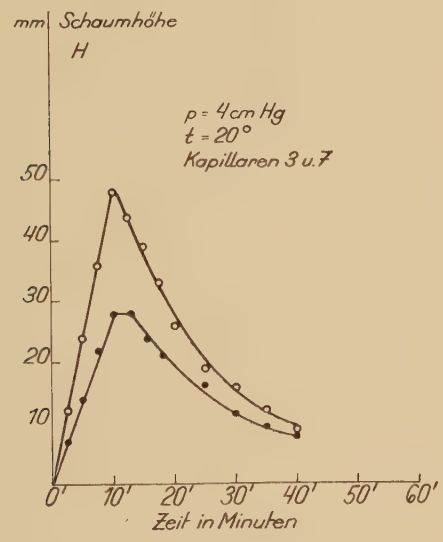


Fig. 15

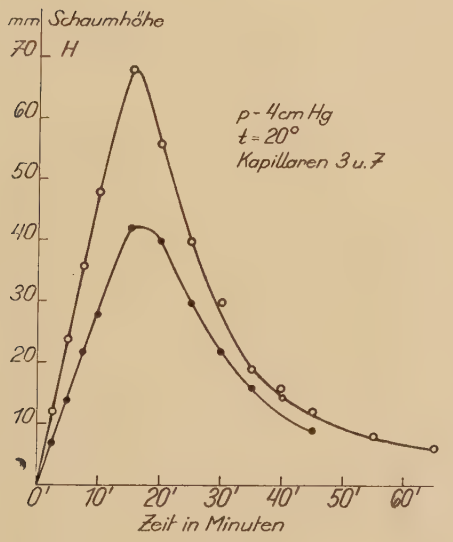


Fig. 16

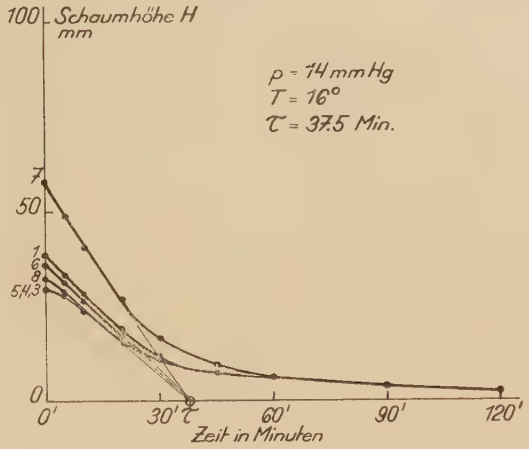


Fig. 17

Die bei den Fig. 15 und 16 mit eingezeichneten Anstiegsäste sind wieder streng linear, daran schließen sich in beiden unteren Kurven ein lineares Stück, worauf der eigentliche Abfall einsetzt. Bei den oberen Kurven ist der horizontale Ast nur eben angedeutet. (Es zeigt sich auch hier wieder, daß für genauere Messungen die Schaumhöhe nicht allzugroß gewählt werden soll.)

Auch die nach Erreichen des Endzustandes unterbrochenen Kurven der Fig. 17 lassen nicht nur den zu Anfang erwarteten linearen Abfall gut erkennen, sondern es schneiden auch deren Tangenten die Zeitachse unter einem Abstand, der sehr nahe dem bei den Schaumanstiegskurven gefundenen Wert liegt. τ ist hier 37,5′, gegenüber oben 34′. Daß der Wert etwas größer ist, liegt einfach daran, daß hier der langlebigere Teil der Lebensdauerkurve eine größere Rolle spielt.

Dagegen würden nach den Vorstellungen von Lederer Kurven zu erwarten sein, bei denen die Zerfallsgeschwindigkeit jeweils proportional der jeweiligen Schaumhöhe wäre, und dies ohne Rücksicht darauf, wann das Hochschäumen unterbrochen wurde. Diese Erwartung wird aber von den experimentellen Kurven nicht erfüllt, diese haben im Gegenteil bei größeren Ordinaten teilweise eine beträchtlich kleinere Neigung als bei kleineren.

Auch andere Ansätze, die wir zur Darstellung unserer Zerfallskurven ausprobiert haben, passen nicht besser. So soll nach Stiepel[9]) die Schaumhöhe proportional $1/t$ sein, eine Beziehung, die ab und zu zur Charakterisierung von Seifenlösungen Anwendung fand, die sich aber für unsere Apparatur und Versuchslösungen nicht verifizieren

[9]) C. Stiepel, Seifensieder-Ztg. **41**, 347 (1913).

ließ. Aber auch durch eine $1/\sqrt{t}$-Funktion läßt sich die Schaumhöhe nicht besser wiedergeben.

Zusammenfassend wird man daher sagen dürfen, daß die Einführung einer mittleren Lebensdauer τ als einer rationellen, die Schaumfähigkeit einer Lösung charakterisierenden Konstanten berechtigt erscheint; jedenfalls in den von uns untersuchten Fällen, wo es sich um höhere Kohlenwasserstoffe handelte. Ob bei wässerigen Schäumen, z. B. von Eiweiß, Seifen usw., die Verhältnisse genau so liegen, oder ob hier besser die Lederer'sche Theorie heranzuziehen ist, bleibt noch zu untersuchen. Besonders der praktische Vorteil der neuen Methode liegt aber auf der Hand. Es ist nunmehr möglich, durch eine einzige Messung der Schaumhöhe, nämlich der Endschaumhöhe, und bei Eichung der Luftdurchlässigkeit der Kapillaren einen Wert τ bestimmen zu können, der ein definitives Maß für die Schaumfestigkeit einer Flüssigkeit darstellt.

Zusammenfassung.

1. Es wird eine einfache Apparatur beschrieben, bei der durch Einleiten von Luft durch eine Kapillare in die zu untersuchende Flüssigkeit ein regelmäßiger Strom von Schaumblasen gleicher Größe erhalten wird. Diese bilden oberhalb des Flüssigkeitsspiegels eine gut definierte Schaumsäule aus, deren Höhe in Abhängigkeit von der Zeit verfolgt wird.

2. Die experimentell erhaltenen Schaumanstiegskurven haben zu Beginn einen linearen Anfangsast, krümmen sich aber dann mehr und mehr und erreichen schließlich einen linearen Endwert, d. h. die Schaumhöhe bleibt dann konstant (dynamischer Gleichgewichtszustand).

3. Der Einfluß von Temperatur und Blasengröße auf die Schaumbildung wurde untersucht. Sowohl Erhöhung der Temperatur als auch der Blasengröße haben eine Abnahme der Schaumfähigkeit zur Folge.

4. Zur Charakterisierung der Schaumfähigkeit wird eine „mittlere Lebensdauer τ'' der Blasen eingeführt. Aus den Kurven läßt sich τ als diejenige Zeit, die der Schaum benötigen würde, um bei konstant gehaltener Schaumanfangsgeschwindigkeit den Endwert zu erreichen, entnehmen. Die Ermittlung von τ kann durch eine einzige Ablesung der Schaumhöhe, und zwar durch Bestimmung des Endwertes erfolgen, sobald die Kapillare auf ihre Luftdurchlässigkeit hin geeicht ist.

5. Die aus dem Ansatz von Lederer, daß die Schaumzerfallsgeschwindigkeit proportional der Gesamtschaumhöhe ist, sich ergebenden Schaumanstiegskurven werden berechnet und mit den experimentellen Ergebnissen verglichen. Die Übereinstimmung ist hier weit schlechter als bei den τ-Kurven.

6. Aus der Annahme einer mittleren Blasenlebensdauer ergeben sich zwei Arten von Schaumzerfallskurven, je nachdem, ob der Schaumzerfall vor oder nach Erreichen der Endschaumhöhe beginnt. Die experimentellen Messungen des Schaumzerfalls bestätigen diese Vorstellungen. Die Ergebnisse sprechen dafür, daß es sich in den untersuchten Fällen um Flüssigkeiten handelt, denen man eine mittlere Blasenlebensdauer τ zuordnen kann.

* * *

Die Verfasser danken Prof. Dr. Wo. Ostwald für die Anregung zu vorliegender Arbeit und sein stetes Interesse. Desgleichen danken die Verfasser der Deutschen Forschungsgemeinschaft für apparative Hilfsmittel und für die Gewährung eines Forschungsstipendiums an den einen von ihnen.

Aus dem Forschungsinstitut K. Heß im Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Berlin-Dahlem.

Über den Einfluß der Solvatation auf die Viskosität von Lösungen (Untersuchung an Paraffinderivaten).

Von W. Philippoff und K. Heß (Berlin-Dahlem).

(Eingegangen am 6. September 1941)

Bei Lösungen von Teilchen länglicher Form (längliche Moleküle) wird die Viskosität entsprechend der hydrodynamischen Theorie für Ellipsoidsuspensionen sowohl durch die Form als auch durch das Volumen der gelösten Teilchen maßgebend beeinflußt:

$$[\eta] = (d\eta_{rel}/dc)_{c \to o} = f(p) \cdot \varphi = f(p) \cdot v' \cdot c_v.$$

Dabei bedeutet $f(p)$ einen vom Achsenverhältnis des Teilchens abhängigen Formfaktor und φ den Volumenanteil, der durch das spezifische Volumen v' der Substanz in der Lösung und ihre Konzentration c_v in Vol.-Proz. gegeben ist. Entsprechend der bei der Auflösung erfolgenden Wechselwirkung zwischen Lösungsmittel und

Substanz ist v' nicht mit dem spezifischen Volumen der ungelösten Substanz identisch, sondern noch um einen der gebundenen Lösungsmittelmenge entsprechenden Volumenbetrag vergrößert. Während der Einfluß des Formfaktors auf die Viskosität als theoretisch weitgehend begründet angesehen werden kann[1]), sind die Zusammenhänge für diesen als Solvatation bezeichneten Volumbetrag, der sich in einer auffallenden Abhängigkeit der Viskosität eines Stoffes vom Lösungsmittel äußert,noch recht undurchsichtig. Im besonderen ist wenig über die Größe der Solvatation bekannt, ihre Abgrenzung daher gegenüber dem Formfaktor unsicher. Außerdem bleibt zu untersuchen, ob grundsätzliche Unterschiede bei hoch- und niedermolekularen Substanzen bestehen. Bei hochmolekularen Stoffen wird der Einfluß der Solvatation auf die Viskosität als besonders groß angenommen, und man hat in der Erscheinung eine besondere Eigentümlichkeit des kolloiden bzw. hochmolekularen Zustandes gesehen. Ihr Einfluß ist wiederholt herangezogen worden, um bei hochmolekularen Lösungen Abweichungen von erwarteten Gesetzmäßigkeiten, z. B. zwischen Viskosität und Molekülgröße, verständlich zu machen.

Die Art der Lösungsmittelbindung durch die gelöste Substanz kann verschiedener Natur sein, je nachdem, ob Dipol-, Induktions- oder Dispersionskräfte wirksam sind[2]). Sie kann dabei zwischen Lösungsmittelmolekül und gelöstem Molekül nach Art der Bildung stöchiometrisch geregelter Molekülverbindungen oder in weniger übersichtlicher Weise (Immobilisierung) erfolgen. In diesem Sinne ist auf Grund der bekannten Vorstellungen zu erwarten, daß die Größe der Solvatation von folgenden Faktoren abhängt:

1. von der Anwesenheit und der Art der die Auflösung bedingenden aktiven Gruppen des gelösten Moleküls;
2. von der Natur des Lösungsmittels;
3. vom chemischen Aufbau des gelösten Moleküls (Kette, verzweigte Kette, Ring).

Bei den Lösungen von Paraffinen in dipollosen Lösungsmitteln (z. B. Zyklohexan, CCl_4) sind die zwischenmolekularen Kräfte auf die Dispersionskräfte beschränkt, so daß in derartigen Systemen die denkbar einfachsten Solvatationsverhältnisse vorliegen, bei denen der Einfluß des Formfaktors auf die Viskosität verhältnismäßig rein hervortritt. Durch Heranziehung einer größeren Reihe von Homologen konnte so z. B. die Wirksamkeit der Kettenlänge von n-Paraffinen auf die Viskosität erfaßt werden. H. Staudinger und W. Heuer[3]) haben gezeigt, daß man die Abhängigkeit der Viskosität $[\eta]_v$ von der Kettenlänge durch die Gleichung einer Geraden wiedergeben kann:

$$1{,}4 \cdot [\eta]_v = yn + x,$$

worin x und y empirische Konstanten und n die Anzahl der Kettenkohlenstoffatome bedeuten.

Um eine weitere Grundlage für die Wirksamkeit von v' auf $[\eta]$ zu gewinnen, wurden Versuche an Paraffinderivaten durchgeführt und entsprechend den unter 1. bis 3. angegebenen Faktoren durch systematische Variation des Lösungsmittels und der aktiven Gruppe im gelösten Molekül bei möglichst konstanter Molekülgröße und Molekülgestalt die Grenzen festgelegt, innerhalb deren sich die Viskosität $[\eta]$ ändert. In der vorliegenden Untersuchung wurden Abkömmlinge des n-Dodekans ($C_{12}H_{26}$) mit den aktiven Gruppen $-COOH$, $-COONa$, $-COOK$, $-COOTl$, $-C_6H_5NCl$, $-(CH_3)_3NBr$, $-SO_4Na$ gewählt, da diese einerseits noch genügend löslich sind und andererseits schon als ausgesprochene Kettenmoleküle angesehen werden können. Als Lösungsmittel wurden Wasser, Äthanol, Dioxan und Eisessig benutzt. Die Bestimmungen wurden unter Versuchsbedingungen durchgeführt (niedrige Konzentration), unter denen keine Micellbildung erfolgt, d. h. im Gebiet der monomolekularen Auflösung.

Versuchsführung.

Die Viskositätsmessungen wurden in einem Ubbelohde-Viskosimeter mit hängendem Niveau bei 20° C ($\pm$ 0,01°, Höppler-Thermostat) ausgeführt. Zeitmessung auf 0,02″ genau (Stoppuhr mit 0,05″ Teilung). Die Dichte wurde mit Pyknometer auf 0,0001 genau bestimmt. Bei Konzentrationsreihen erfolgte die Interpolation der Dichte nach der bekannten[4]) linearen Formel $v_L = v_{LM} - k \cdot c_g$, worin v_L das spezifische Volumen der Lösung bzw. v_{LM} das des Lösungsmittels, c_g die Konzentration in Gew.-Proz. und k eine Konstante bedeuten. Nach Ubbelohde[5]) soll der Einfluß der Oberflächenspannung auf die Durchlaufszeit durch das hängende Kugelniveau ausgeschaltet werden. Im vorliegenden Fall ergab sich bei den Messungen für vier homologe Seifen in verdünntesten Lösungen Unabhängig-

[1]) z. B. A. Peterlin, Kolloid-Z. **86**, 230 (1939).
[2]) K. L. Wolf, H. Frahm und H. Harms, Z. physik. Chem. Abt. B **36**, 237 (1937).
[3]) H. Staudinger und W. Heuer, Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**, 222 (1930); vgl. dazu auch K. H. Meyer und A. van der Wyk, Helv. chim. Acta **18**, 1067 (1935); Kolloid-Z. **76**, 278 (1936).
[4]) R. Wintgen, Kolloid-Beih. **17**, 57 (1915).
[5]) L. Ubbelohde, Öl und Kohle **12**, 949 (1936).

keit der Viskosität von der Kettenlänge, was wenig wahrscheinlich war. Offenbar lagen hier Störungen infolge Änderung der Oberflächenspannung mit der Konzentration vor, so daß bei dem verwendeten Viskosimeter der Einfluß der Oberflächenspannung (σ) doch nicht völlig ausgeschaltet war. Für die Abschätzung des hierdurch bedingten Fehlers wurde Na-Oleat verwendet, dessen molekularer Lösungsbereich bei 20° bis etwa 0,003 Proz. ($= 10^{-4}$) reicht, so daß mit einer Änderung von σ erst oberhalb dieser Konzentration zu rechnen ist. Bis zu dieser Konzentration ist σ konstant = 30 dyn/cm. Bei reinem Wasser beträgt σ 72 dyn/cm. Im Bereiche bis 1 Proz. ist η_{rel} und c einander proportional. Die experimentelle Gerade geht aber um den Betrag des Einflusses der Oberflächenspannungsänderung nicht durch den 0-Punkt. Nach G. Jones und H. J. Fornwalt[6]) ist die allgemeine Form der Korrektur für den Einfluß von σ auf die Durchlaufzeit

$$\Delta t = k\left(\frac{\sigma_W}{\varrho_W} - \frac{\sigma_L}{\varrho_L}\right),$$

wobei σ_W und ϱ_W die Werte für die Oberflächenspannung und σ_L und ϱ_L die entsprechenden Werte für die Lösung bedeuten. Es ergibt sich aus diesen Werten eine $k = 0{,}0058$ bzw. ein Fehler bei Na-Oleat von 0,25 Proz. Dieser Fehler ist zwar recht klein und kann wohl im allgemeinen vernachlässigt werden, doch ist er bei den Messungen an Seifen im Rahmen der vorliegenden Untersuchung bedeutungsvoll. Durch Berücksichtigung des Fehlers lassen sich auch bei veränderter Oberflächenspannung genau durch den Nullpunkt laufende Viskositätskonzentrationskurven erzielen. Die Ursache für die unvollkommene Korrektur des verwendeten Viskosimeters liegt in der Ungenauigkeit der Ubbelohde'schen Beziehung. Die angenommene Beziehung zwischen kapillarer Steighöhe und Oberflächenspannung gilt nur für enge Röhren, nicht aber für die > 10 mm breite Vorratskugel des Viskosimeters. Durch entsprechende Dimensionierung des Kugelniveaus wäre eine vollständige Kompensation der Wirkung von σ wohl möglich.

Wie sich aus der graphischen Darstellung der Ergebnisse entnehmen läßt, ergibt sich die Genauigkeit der Bestimmung der relativen Viskosität nach Anbringung aller Korrekturen zu mindestens 0,5 Promille, wobei die kinetische Energie aus einer Eichung mit Wasser bei verschiedenen Temperaturen zu $251/t$ bestimmt wurde. Die Reproduzierbarkeit der einzelnen Durchlaufzeiten lag bei $^2/_{100}$—$^3/_{100}$''. Die Konzentrationen wurden durch Zusammenwägen von konzentrierter Lösung mit destilliertem Wasser auf 0,005 g genau hergestellt, die Konzentrationsreihen durch mehrfache Ansätze kontrolliert.

Zur Durchführung des Vergleiches von $[\eta]$ bei den Dodekanderivaten in verschiedenen Lösungsmitteln kann man $[\eta]$ nach dem Vorschlag von Staudinger[7]) auf die Konzentration von 14 g/L (entsprechend Molgewicht für —CH_2—) in CCl_4 beziehen (in den Tabellen als $[\eta]$ bezeichnet), ferner auf Gewichtsprozente ($[\eta]_g$; 14 g/L = 0,886 Gew.-Proz.) oder auf Volumprozente ($[\eta]_v$). Die Angabe in Volumprozenten erscheint die zweckmäßigste.

Versuchsergebnisse.

Formfaktor. Nachdem von H. Staudinger sowie von K. H. Meyer und ihren Mitarbeitern die Wirksamkeit des Faktors $f(p)$ bei den n-Homologen der Paraffine und einer größeren Anzahl ihrer Derivate in der oben angegebenen Gesetzmäßigkeit gefunden war, wurden in ähnlicher Weise die homologen Fettsäuren in Dioxan sowie die homologen Seifen in Wasser untersucht, um den Formfaktor auch bei den im Rahmen der vorliegenden Untersuchung herangezogenen Systemen sicherzustellen. Das Ergebnis ist zusammenfassend mit den Messungen der früheren Autoren in Fig. 1 wiedergegeben. Danach ist y, die Neigung der Geraden gegen die Abszisse, nur wenig von der Art des Paraffinderivates abhängig. In Tabelle I sind die x- und y-Werte der untersuchten Systeme zusammengestellt. y ist auf etwa 8 Proz. bei allen untersuchten homologen Reihen konstant (Tabelle I). Die additive Konstante x (Ordinatenabschnitt bei $n = 0$) hängt demgegenüber sehr stark von der Art der aktiven Gruppe des Paraffinderivates sowie dem Lösungsmittel ab, wobei x sowohl positive als auch negative Werte annehmen kann. In Übereinstimmung mit der obenerwähnten Annahme, daß bei Paraffinen in CCl_4 nur Dispersionskräfte wirksam sein können, ist auch ihre Viskosität verhältnismäßig am kleinsten. Die den homologen Alkoholen in CCl_4 entsprechende Gerade verläuft unterhalb der für die Paraffine. H. Staudinger und R. C. Bauer[8]) haben die gewonnenen $[\eta]$-Werte auf die doppelte Anzahl der Ketten-Kohlenstoffatome bezogen, da Doppelmolekülbildung der Alkohole in CCl_4 wahrscheinlich ist.

[6]) G. Jones und H. J. Fornwalt, J. Amer. chem. Soc. **60**, 1683 (1938).

[7]) H. Staudinger, Hochmolekulare organische Verbindungen (Berlin 1932), 60.

[8]) Staudinger, Buch S. 61.

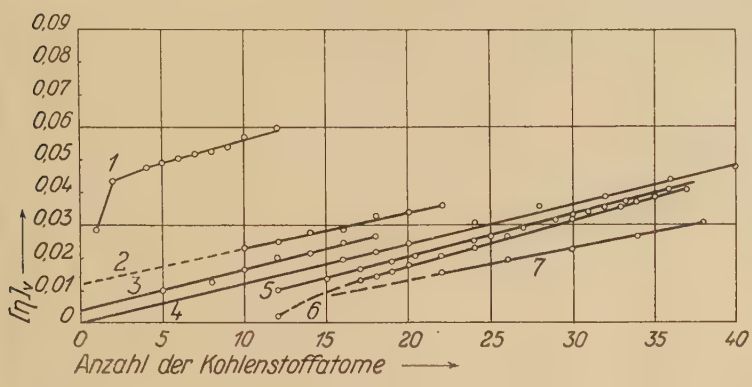


Fig. 1. Abhängigkeit von $[\eta]_v$ von der Kettenlänge bei homologen n-Paraffinen und ihren Derivaten.
Kurve 1: Natriumsalze in Wasser;
Kurve 2: Säuren in Pyridin;
Kurve 3: Säuren in Dioxan;
Kurve 4: Säuren in Tetrachlorkohlenstoff (nach Ochiai);
Kurve 5: Säuren in Benzol, Nitrile in Tetrachlorkohlenstoff, Ketone in Tetrachlorkohlenstoff, Säureanhydride in Tetrachlorkohlenstoff;
Kurve 6: Paraffine in Tetrachlorkohlenstoff;
Kurve 7: Alkohole in Tetrachlorkohlenstoff.

Tabelle I. Zusammenstellung der Viskositätswerte von Paraffinen und ihren Derivaten gemäß

$$1{,}4\,[\eta]_v = \frac{\eta_{sp}}{C_{gm}} = y \cdot n + x;\quad [\eta]_v = y'n + n' \text{ (vgl. Fig. 1).}$$

Verbindungen	Lösungsmittel	$+ 10^{-3}$ x'	x	y'	y	Anzahl der C-Atome von	bis	Beobachter
Paraffine . . .	CCl_4	—10,7	—15	1,40	1,96	16	37	Meyer und van der Wyk[1])
Säureanhydride	CCl_4	— 8,5	—11,9	1,35	1,89	25	33	Staudinger u. Schwalenstöcker[2])
Amine	C_6H_6	— 8,5	—11,9	1,35	1,89	12	17	Staudinger und Rössler[3])
Säuren	CCl_4	— 3,0	— 4,2	1,20	1,68	24	32	Staudinger u. Schwalenstöcker[2])
Säuren	CCl_4	0	0	1,20	1,68	16	40	Staudinger und Ochiai[4])
Säuren	Dioxan	+ 4,0	+ 5,6	1,26	1,77	5	18	Philippoff und Heß
Säuren	Pyridin	+ 12,0	+ 16,8	1,08	[1,51]	10	22	Staudinger und Ochiai[4])
Nitrile	CCl_4	— 3,0	— 4,2	1,20	1,68	15	19	Staudinger und Rössler[3])
Alkohole . . .	CCl_4	— 9,3	—13,0	0,97	[1,36]	22	38	Staudinger und R. C. Bauer[5])
Na-Salze . . .	H_2O	+ 42,0	+ 5,6	1,45	2,03	4	12	Philippoff und Heß

Mittelwert $1{,}82 \pm 0{,}15$ (8 Proz.)

[1]) Meyer und van der Wyk, Kolloid-Z. **76**, 278 (1936).
[2]) Staudinger und Schwalenstöcker, Ber. Dtsch. chem. Ges. **68**, 727 (1935).
[3]) Staudinger und Rössler, Ber. Dtsch. chem. Ges. **69**, 49 (1936).
[4]) Staudinger und Ochiai, Z. physik. Chem. Abt. A **158**, 35 (1931).
[5]) In H. Staudinger, „Die hochmolekularen organischen Verbindungen" (Berlin 1932).

Tabelle II. Viskosität $[\eta]$ von Dodekanderivaten im Bereich monomolekularer Lösung ($[\eta]_g$ bezüglich auf Gewichtsprozente; $[\eta]_v$ bezüglich auf Volumprozente, $[\eta]_M$ bezüglich auf Mol/l).

Verbindung	Lösungsmittel	Molgew.	$[\eta]_g$	$[\eta]_v$	$[\eta]_M$
n-Dodekan	Tetrachlorkohlenstoff	170	0,0036	0,0023	0,0374
n-Dodekan	Äthanol	170	0,0005	0,0006	0,010
Laurinsäure	Dioxan	200	0,0218	0,0211	0,422
Laurinsäure	Äthanol	200	0,0165	0,0209	0,418
Li-Laurat	Äthanol	206	0,0692	0,0880	1,81
Na-Laurat	Wasser	222	0,0592	0,0592	1,31
Na-Laurat	Äthanol	222	0,0560	0,0710	1,58
K-Laurat	Wasser	238	0,0450	0,0450	1,07
K-Laurat	Äthanol	238	0,0490	0,0620	1,48
Tl-Laurat	Äthanol	403,4	0,0456	0,0580	2,34
Dodezylschwefelsaures Natrium	Wasser	288	0,0465	0,0465	1,34
Dodezylschwefelsaures Natrium	Äthanol	288	0,0500	0,0635	1,83
Dodezylschwefelsaures Natrium	Eisessig	288	0,0480	0,0459	1,32
Laurylpyridiniumchlorid	Wasser	283,5	0,0470	0,0470	1,33
Laurylpyridiniumchlorid	Äthanol	283,5	0,0302	0,0382	1,08
Laurylpyridiniumchlorid	Eisessig	283,5	0,0558	0,0533	1,51
Lauryltrimethylammoniumbromid	Wasser	308	0,0420	0,0420	1,29
Lauryltrimethylammoniumbromid	Äthanol	308	0,0290	0,0343	1,08
Lauryltrimethylammoniumbromid	Eisessig	308	0,0545	0,0520	1,60

Ob dies quantitativ zutrifft, wurde nicht nachgeprüft. Es ist zu erwarten[9]), daß nur etwa 50 Proz. der Alkoholmoleküle assoziiert sind.

Mit $y' = 1{,}30 \cdot 10^{-3}$ ist die Größe des Einflusses der Kettenlänge auf $[\eta]$ quantitativ festgelegt. Für $n = 12$ Kohlenstoffatome ist $[\eta] = n \cdot y = 0{,}0156$ eine Größe, die im Zusammenhang mit den nachfolgenden Bestimmungen zweckmäßig anzugeben ist. Es sei auf die bemerkenswerte Abweichung hingewiesen, daß Dodekan in Lösung die erheblich geringere Viskosität von $[\eta] = 0{,}0023$ besitzt[10]). Dies hängt wohl damit zusammen, daß es schon ohne Lösungsmittel in 100proz. Zustande eine kleinere Viskosität als das benutzte Lösungsmittel hat. Beim späteren Vergleich wird daher der aus der Kurve in Fig. 1 („Paraffine in CCl_4") extrapolierte Wert benutzt.

Solvatation. Schon in Fig. 1 erkennt man den großen Unterschied in der Viskosität zwischen Paraffinen und Säuren einerseits und den Seifen andererseits. Die Erscheinung läßt sich durch die vergleichende Untersuchung der Derivate des Dodekans mit verschiedenen aktiven Gruppen in verschiedenen Lösungsmitteln genauer erfassen, wobei sich die verschiedenen Solvatisierungswirkungen gegeneinander abgrenzen und ihre relativen Größen bestimmen lassen. Diese Wirkungen beziehen sich auf 1. die COOH-Gruppe, 2. die Salzbildung (Anionen- und Kationen-Solvatation), 3. das Lösungsmittel, 4. Molekülgröße des Substituenten. Das Ergebnis ist in Tabelle II und besonders übersichtlich für die verschiedenen Derivate bei gleichem Lösungsmittel (Äthanol) in Tabelle III zusammengestellt.

Tabelle III. Die Viskosität von Dodekanderivaten in Äthanol.

Verbindung	Molgew.	$[\eta]_v$	$[\eta]_v \cdot \frac{M}{10}$
n-Dodekan	170	0,0006	0,010
Laurinsäure . . .	200	0,0209	0,418
Li-Laurat	206	0,0880	1,81
Na-Laurat	222	0,0710	1,58
K-Laurat	238	0,0620	1,48
Tl-Laurat	403,4	0,0580	2,34
Dodezylschwefelsaures Natrium .	288	0,0635	1,83
Laurylpyridiniumchlorid	283,5	0,0382	1,08
Lauryltrimethylammoniumbromid	308	0,0343	1,08

[9]) Vgl. dazu A. Boutaric und M. Roy, J. Pharmac. Chim. [8], **15**, 161 (1932).

[10]) Bekanntlich führt die hydrodynamische Theorie entsprechend dem Einsteinschen Gesetz auf einen Mindestwert von $[\eta] = 0{,}025$. Als entscheidender Grund für die Diskrepanz gegenüber dem Wert für Dodekan ist die Kleinheit der Moleküle des gelösten Stoffes gegenüber den Lösungsmittelmolekülen in Betracht zu ziehen, die die Anwendbarkeit der hydrodynamischen Theorie ausschließt.

Für den Vergleich des Solvatationseinflusses bei den verschiedenen Systemen wird als Bezugssystem das des Derivates mit dem niedrigsten $[\eta]$-Wert (Laurinsäure in Äthanol $[\eta] = 0{,}0209$) gewählt.

COOH-Gruppe. Gegenüber dem Wert von $[\eta] = 0{,}0156$ für Dodekan (extrapoliert) ist die Viskosität der Laurinsäure ($C_{12}H_{25}COOH$) um das 1,34fache erhöht, was unzweifelhaft dem solvatisierenden Einfluß der COOH-Gruppe zuzuschreiben ist.

Salzbildung. Der solvatisierende Einfluß ist erwartungsgemäß bei den Salzen noch erheblich größer. Bei dem Lithiumsalz steigt $[\eta]$ auf das 4,20fache des der Säure, gegenüber dem Dodekan sogar auf das 5,65fache, woraus eindrucksvoll der überragende Einfluß der Solvatation, insbesondere der Ionensolvatation, auf die Viskosität niedermolekularer Substanzen hervorgeht. Die Erscheinung steht im übrigen mit der von H. Tollert[11]) und J. H. C. Merckel[12]) festgestellten großen Wirkung der Ionenhydratation[13]) auf die Viskosität von Elektrolyten in guter Übereinstimmung.

Bei den wässerigen Lösungen der Salze lassen die Viskositäten keine Regelmäßigkeit erkennen, wenn $[\eta]$ auf Mol/*l* bezogen wird, indem der hohe Wert für Thalliumlaurat erheblich aus der Reihe herausfällt. Demgegenüber lassen sich die $[\eta]_v$-Werte ausnahmslos gut einordnen. Ein Einfluß des Atomgewichtes der Base kann dabei nicht festgestellt werden. Lithium mit einem Atomgewicht von 7 zeigt wesentlich höhere Viskositäten als Thallium mit einem Atomgewicht von 204,4.

Eine im Sinne der überragenden Bedeutung der Solvatation für die Viskosität bemerkenswerte Gesetzmäßigkeit ergibt sich nach Fig. 2 (vgl. Tabelle IV), indem $[\eta]$ direkt proportional mit der Hydratation des Kations zunimmt.

Bei den seifenähnlichen Derivaten von $C_{12}H_{26}$, der anionischen Seife dodezylschwefelsaures Natrium sowie den kationischen Seifen Laurylpyridiniumchlorid und Lauryltrimethylammoniumbromid liegen die Verhältnisse offenbar ähnlich wie bei den Seifen. Ihre Viskositäten in

[11]) H. Tollert, Z. physik. Chem. Abt. 1 **174**, 239 (1935).

[12]) J. H. C. Merckel, Kolloid-Z. **73**, 67 (1935).

[13]) H. Ulich in A. Eucken und K. L. Wolf, Hand- und Jahrbuch der chemischen Physik Bd. **6**, Abschn. II (Leipzig 1933), 197.

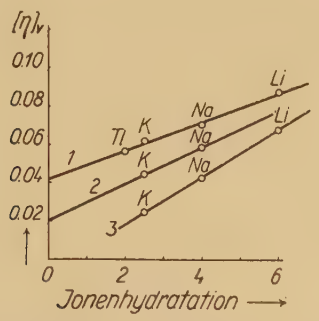


Fig. 2. Abhängigkeit von $[\eta]_v$ von der Ionenhydratation bei 1. Lauraten in Äthanol, 2. Lauraten in Wasser, 3. Azetaten in Wasser.

Tabelle IV. Viskosität und Kation-Hydratation bei Salzen von Laurinsäure.

Verbindung	Ionhydratation Moleküle H_2O	$[\eta]_v$ in Äthanol
Li-Laurat . . .	6	0,0880
Na-Laurat . . .	4	0,0710
K-Laurat . . .	2,5	0,0620
Tl-Laurat . . .	2	0,0580

Wasser entsprechen annähernd denen der Alkaliseifen.

Lösungsmittel. Dieser Einfluß geht ebenfalls aus Tabelle V bzw. VI hervor und ist sowohl bei der freien Fettsäure als auch bei den Salzen und den seifenähnlichen Derivaten wesentlich kleiner als der der aktiven Gruppe in den Derivaten; er beträgt etwa 1,52.

Tabelle V. Lösungsmitteleinfluß auf die Viskosität; $x_v = [\eta]_v$ Wasser/$[\eta]_v$ Äthanol.

Verbindung	$[\eta]_v$ Wasser	$[\eta]_v$ Äthanol	x_v
Na-Laurat	0,0592	0,0710	0,835
K-Laurat	0,0450	0,0620	0,725
Dodezylschwefelsaures Natrium .	0,0465	0,0635	0,735
Laurylpyridiniumchlorid.	0,0470	0,0382	1,230
Lauryltrimethylammoniumbromid	0,0420	0,0343	1,225

Tabelle VI. Lösungsmitteleinfluß x_v auf die Viskosität der Paraffine und ihrer Derivate.

Verbindung	x_v	verglichene Systeme
Na-Laurat	1,20	Wasser/Äthanol
K-Laurat	1,38	
Dodezylschwefelsaures Natrium	1,38	Äthanol/Eisessig
Laurylpyridiniumchlorid	1,40	
Lauryltrimethylammoniumbromid . . .	1,52	
i-Paraffine	1,51	Zyklohexan/Pyridin

Zusammenfassung und Schlußbetrachtung.

Durch den Vergleich der Viskosität $[\eta]$ von Paraffinen und ihren Derivaten können die verschiedenen Einflüsse auf die Viskosität in ihrer Größe in erster Näherung ermittelt werden. Während bei Dodekan der Einfluß der Kettenlänge etwa $[\eta] = 0{,}0156$ beträgt, ist der Einfluß der Solvatation infolge einer aktiven solvatisierbaren Gruppe wesentlich höher und beträgt maximal das 5,65fache. Die Wirkung der aktiven Gruppe ist also wesentlich größer als die Wirkung der Kettenlänge. Der Lösungsmitteleinfluß für die Paraffine und alle ihre bisher untersuchten Derivate ergibt sich maximal zu dem etwa 1,50fachen des $[\eta]$-Wertes für das niederstviskose System. Die Festlegung der Wirksamkeit dieser verschiedenen Einflüsse durch die maximal gefundenen x_v-Werte ist insofern einge-

Tabelle VII. Maximale Lösungsmittelabhängigkeit (x_v) von Hochpolymeren nach der Literatur.

Verbindungen	x_v	verglichene Systeme
n-Paraffine[1])	1,17	Tetrakohlenstoff/Benzol
i-Paraffine[1])	1,51	Chloroform/Pyridin
Glukosepentazetat[2]) .	1,47	Methylazetat/Toluol
Kautschuk[3])	2,50	Tetrachlorkohlenstoff/Kapronsäure
Polystyrol[4])	3,27	Chloroform/Methyläthylketon
Butadien-Kautschuk[5])	5,85	Tetrachlorkohlenstoff/Chlorbenzol
Zellulose[6])	4,0	Phosphorsäure/Tetraäthylammoniumhydroxyd
Nitrozellulose[7]) . . .	4,0	Nitrobenzol/Azeton
Azetylzellulose[8]) . . .	1,2	m-Kresol/Azeton

[1]) H. Staudinger und F. Staiger, Ber. Dtsch. chem. Ges. **68**, 707 (1935).
[2]) J. Sakurada und M. Taniguchi, Kolloid-Z. **63**, 169 (1933).
[3]) H. Staudinger und H. P. Mojen, Kautschuk **12**, 121 (1936); J. Williams, Rubber Age (NY) **40**, 293 (1937).
[4]) H. Staudinger und W. Heuer, Z. physik. Chem. Abt. A **171**, 129 (1934).
[5]) J. J. Shukow, S. L. Talmud und W. A. Silberman, Sint. Kaut. **4**, H. 64 (1935).
[6]) H. Staudinger und G. Daumiller, Ber. Dtsch. chem. Ges. **70**, 2508 (1937).
[7]) W. Philippoff, Angew. Chem. **49**, 855 (1936).
[8]) M. Taniguchi und J. Sakurada, J. Soc. chem. Ind. Japan **37**, 487 B (1934).

schränkt, als nur eine geringere Zahl von Lösungsmitteln herangezogen worden ist und daher die Möglichkeit besteht, daß andere Kombinationen noch größere Werte liefern. Indessen dürfte die angegebene Größenordnung zutreffen. Ferner ist zu berücksichtigen, daß die Größe der ermittelten Faktoren nur für die verhältnismäßig kurze Kette von 12 C-Atomen gilt. Bei höheren Kettenlängen wird der prozentuale Anteil der Solvatation kleiner sein, da dann das Glied *ny* ausschlaggebend wird.

Zum Vergleich mit den lyophilen Kolloiden (organische Hochpolymere) sind in Tabelle VII einige Beispiele der Lösungsmittelbeeinflussung zusammengestellt, wobei x_v ebenfalls auf die Viskosität in dem Lösungsmittel bezogen ist, das den kleinsten $[\eta]$-Wert liefert. Danach hält sich der Solvatationseinfluß bei den organischen Hochpolymeren durchaus in denselben Grenzen wie bei den niedermolekularen Paraffinderivaten (etwa 1:3).

* * *

Der Süddeutschen Zellwolle A. G., Kelheim an der Donau, und im besonderen Herrn Direktor Karl Borst danken wir für die Förderung dieser Arbeit. Der Firma Böhme Fettchemie G. m. b. H., Chem. Laboratorium, danken wir für die liebenswürdige Besorgung einiger sehr reiner Paraffin-Derivate.

Aus dem Chem. Laboratorium der Reichsforschungsanstalt für Seidenbau in Celle (Institutsvorstand: Prof. Koch).

Die Bildung von Kunstharzen aus Schiff'schen Basen.

1. Mitteilung. Harze aus aromatischen Sulfosäureamiden und Formaldehyd.

Von Walter Scheele und Leonore Steinke (Celle/Hannover).

(Eingegangen am 27. August 1941)

I. Einleitung.

Bekanntlich reagieren organische Verbindungen, die eine oder mehrere NH_2-Gruppen enthalten, leicht mit Formaldehyd. Zwei Arten von Reaktionsprodukten können dabei gebildet werden, nämlich Methylolverbindungen oder Schiffsche Basen (Azomethine). Die Verhältnisse sind in der Übersicht 1 zusammengestellt. Die erste Gruppe von Verbindungen entsteht durch Anlagerung einer eine oder auch mehrere NH_2-Gruppen enthaltenden Verbindung an die Karbonylgruppe des Formaldehyds, so daß die entstehenden Produkte die charakteristische Gruppe —NH—CH_2OH enthalten. Harnstoff (I), Thioharnstoff (II) und Melamin (III) z. B. reagieren mit Formaldehyd unter Bildung solcher Methylolverbindungen (IV, VI). Diese sind durch die Fähigkeit ausgezeichnet, intermolekular unter Wasseraustritt zu reagieren und dabei in höhermolekulare Polykondensate überzugehen, die wertvolle Kunstharze darstellen, die härtbar sind und infolgedessen als Preßharze verwendet werden können (V, VII).

Die zweite Gruppe von Reaktionsprodukten, nämlich die Schiff'schen Basen kann man sich aus den Methylolverbindungen durch intramolekulare Abspaltung von Wasser entstanden denken. Sie können auch als Anhydride der Methylolverbindungen aufgefaßt werden. Ihnen kommt die allgemeine Formel R—N = CH_2 zu, in der R organische Reste wie C_6H_5CO—, C_6H_5—, $C_6H_5SO_2$—, HOOC—CHX— (X = Alkyl- oder Phenylrest) u. a. m. bedeutet. Aromatische Amine, aromatische Säureamide, Aminosäuren und ähnliche Substanzen sind also Beispiele für Stoffe, die zur Bildung Schiff'scher Basen befähigt sind. Die Klasse der genannten Verbindungen ist also — wie man sieht — außerordentlich mannigfaltig; und die Verhältnisse werden noch dadurch kompliziert, daß nicht nur Formaldehyd, sondern auch andere Aldehyde wie Azetaldehyd oder Benzaldehyd mit NH_2-Gruppen enthaltenden Verbindungen zu reagieren vermögen, wobei allerdings nicht immer jene Azomethine gebildet werden. Z. B. erhält man beim Umsatz von Azetaldehyd mit Anilin keine Schiff'sche Base, sondern ein Diimin der Formel

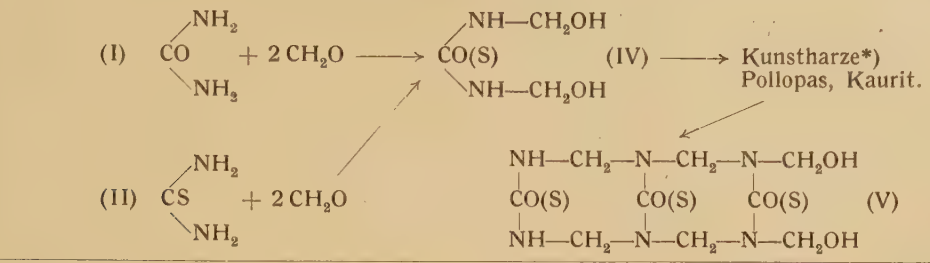
$$C_6H_5—NH—CH(CH_3)—NH—C_6H_5\ ^{1});$$

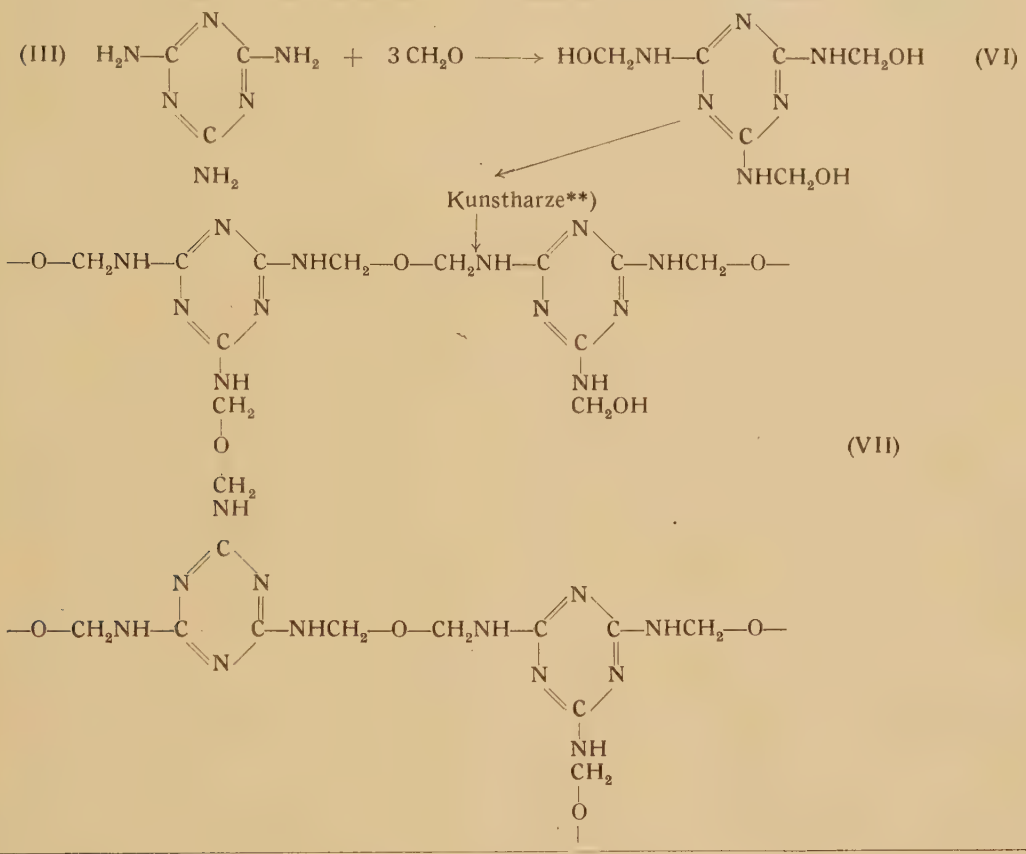
während Benzaldehyd unter den gleichen Bedingungen sehr wohl ein Azomethin bildet, nämlich das Benzalanilin, $C_6H_5—CH = N—C_6H_5$.

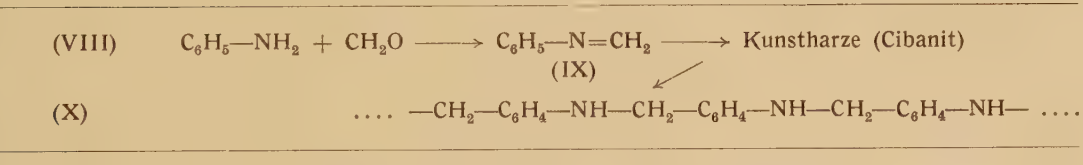
In einer Reihe von Patenten werden Verfahren beschrieben, nach denen man auch aus einer größeren Anzahl von NH_2-Gruppen ent-

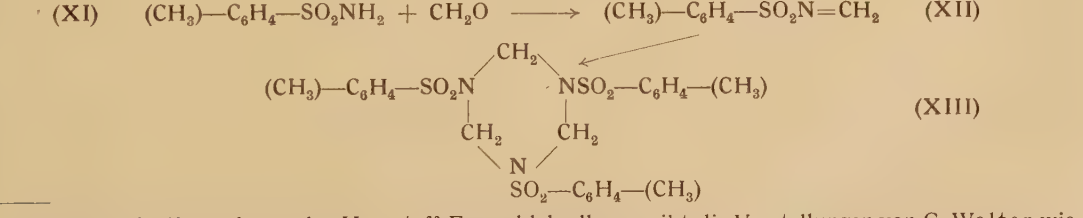
[1]) John Miller, G. und E. C. Wagner, Reduction Studies of Schiff Bases. II. The Polymeric States and The Structures of Methylene-Aniline and Methylene-para-Toluidine. The Condensation of Aniline and Acetaldehyde. J. Amer. chem. Soc. **54**, 3698 (1932).

Übersicht 1.









*) Das Konstitutionsschema der Harnstoff-Formaldehydharze gibt die Vorstellungen von G. Walter wieder. Vgl. dazu: G. Walter und K. Oesterreich, Kolloid-Beih. **34**, 115 (1932), derselbe und M. Gewing, Kolloid-Beih. **34**, 163 (1932). **) Über Melaminharze vgl. R. Köhler, Kunststoff-Technik **11**, 1 (1941).

haltenden Verbindungen, die beim Umsatz mit Formaldehyd derartige Schiff'sche Basen ergeben, wertvolle Kunstharze herstellen kann. So gelingt es z. B. die Reaktionen von Anilin, Naphthylamin, o-, m- und p-Toluolsulfosäureamid, Benzolsulfosäureamid, Naphthalinsulfosäureamid, Anilinsulfosäureamiden und ähnlichen Verbindungen mit Formaldehyd zur Bildung von Harzen zu führen. Man darf wohl annehmen, daß in allen genannten Fällen die primären Produkte der Harzbildung die entsprechenden Schiffschen Basen sind (siehe Übersicht 1).

Obwohl in Patentschriften die Entstehung derartiger Kunstharze, ihre Eigenschaften und Verwendungszwecke eingehend beschrieben werden, ist über ihren inneren Aufbau und über die zu ihrer Bildung führenden Reaktionen nur relativ wenig bekannt. Die Mitteilungen der Patentschriften haben durchweg nur orientierenden Charakter, und die in ihnen enthaltenen Vorstellungen wurden im allgemeinen durch vorwiegend empirische Untersuchungen gewonnen. Schon aus diesem Grunde erscheint eine gründliche Erforschung dieser Harze, besonders aber eine eingehende Untersuchung ihres inneren Aufbaus sowie eine systematische Überprüfung ihrer physikalischen Eigenschaften von hervorragendem Interesse.

Während also über die Bildung der Kunstharze aus Schiff'schen Basen — wie soeben hervorgehoben wurde — im allgemeinen lediglich orientierende Angaben aus der Literatur zu entnehmen sind, ist von den kristallisierbaren Schiffschen Basen selber, über die wohl immer die Harzbildung erfolgt, auch in zahlreichen wissenschaftlichen Abhandlungen berichtet worden. Es soll daher — von diesen Verbindungen und ihren chemischen Eigenschaften ausgehend — versucht werden, die Konstitution der sich aus ihnen bildenden Kunstharze herzuleiten.

Für die diesbezüglichen Betrachtungen ist es zweckmäßig, zwischen Schiff'schen Basen, bei denen der Stickstoff am aromatischen Ringsystem gebunden ist, und solchen, bei denen er in einer Seitenkette in amidartiger Bindung sitzt, zu unterscheiden. Vom ersten Typ ist das sehr genau untersuchte Anhydroformaldehydanilin oder Methylenanilin (vgl. Übersicht 1: (IX)], während das Methylen-p-Toluolsulfosäureamid dem zweiten Typ angehört [vgl. Übersicht 1: (XII)]. Es sei zunächst von den Schiff'schen Basen vom Typus des Anhydroformaldehydanilins berichtet, das gleichzeitig in den Vordergrund der Erörterungen gestellt wird.

II. Die Harzbildung aus Schiff'schen Basen, bei denen der Stickstoff direkt am aromatischen Ringsystem gebunden ist.

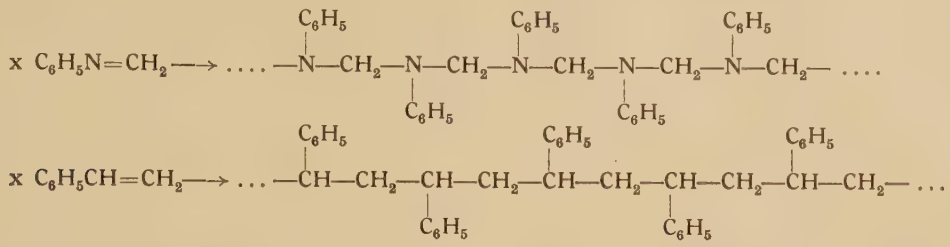
Läßt man auf eine Lösung von Anilin in Amylazetat in der Siedehitze Paraform einwirken, wobei man etwas mehr als die berechnete Menge Paraform ($^1/_3$ Mol pro Mol Anilin) zweckmäßig anwendet, so kristallisiert beim Erkalten der Lösung eine farblose Verbindung in feinen Nadeln aus. Nach dem Filtrieren und nochmaligem Umkristallisieren aus Dioxan schmilzt die Substanz bei 136° C. Zu der gleichen Verbindung gelangt man, wenn die berechnete Menge Paraform ($^1/_3$ Mol) in 1 Mol Anilin suspendiert und das Gemenge langsam bis zur beginnenden Reaktion erwärmt wird. Die Reaktion ist exotherm und verläuft äußerst stürmisch, wenn man mit der Wärmezufuhr fortfährt. Es empfiehlt sich daher, das Erhitzen rechtzeitig zu unterbrechen, worauf die Reaktion — einmal in Gang gebracht — von selber bis zum Ende verläuft. Beim Erkalten erstarrt das Gemisch zu einem farblosen Kristallbrei, aus dem nach Lösen in siedendem Dioxan farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 136° C erhalten werden. Die gewonnene Substanz ist Anhydroformaldehydanilin oder Methylenanilin, $C_6H_5N = CH_2$.

Läßt man sich die Einwirkung von Anilin auf Formaldehyd in Gegenwart geringer Mengen Salzsäure abspielen, so färbt sich das Reaktionsgemisch gelb bis rot, und beim längeren Erhitzen scheiden sich stark viskose, bernsteingelb bis rot gefärbte Öle ab, die in der Kälte zu springharten Harzen erstarren[2]). Diese sind nicht härtbar und in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln mehr oder weniger unlöslich. Zur Gewinnung reiner Harze muß man eventuell noch vorhandenes Anilin und das jeweils verwendete Lösungsmittel durch eine Vakuumdestillation, gegebenenfalls aber auch durch Wasserdampfdestillation und anschließende Vakuumdestillation entfernen. Vorteilhaft geht man daher bei der Darstellung der Harze von reinem kristallisierten Anhydroformaldehydanilin aus, das man nach Zusatz einiger Kubikzentimeter starker Salzsäure zweckmäßig bei etwa 140—150° C in die nämlichen Harze überführt [Blockpolymerisation[3])].

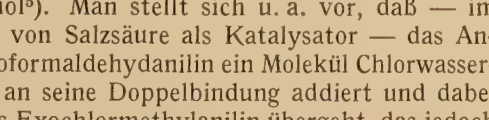
[2]) K. Frey, Kondensationsreaktionen von Anilin und Formaldehyd und deren Bedeutung zur Herstellung plastischer Massen. Helv. chim. Acta **18**, 491 (1935).

[3]) W. Scheele, Zur Kenntnis der Kunstharze aus Anilin und Formaldehyd, Kolloid-Z. **93**, 1 (1940); W. Scheele, L. Steinke und J. Avisiers, Die Viskositätsverhältnisse in den konzentrierteren Lösungen von Kunstharzen aus Anilin und Formaldehyd, Kolloid-Z. **94**, 294 (1941).

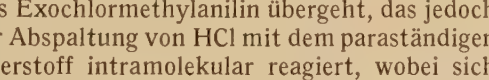
Die hier beschriebene Verharzung des Anhydroformaldehydanilins wird zuweilen mit einer Polymerisation nach Art derjenigen des Styrols zu Polystyrol in Zusammenhang gebracht[4]):



Genauere Untersuchungen hierüber haben jedoch ergeben, daß den Polymerisaten des Anhydroformaldehydanilins eine derartige Konstitution nicht zukommt. Unter der Einwirkung der Säure nämlich erfährt das Methylenanilin eine Umlagerung zu dem p-Aminoanhydrobenzylalkohol[5]). Man stellt sich u. a. vor, daß — im Falle von Salzsäure als Katalysator — das Anhydroformaldehydanilin ein Molekül Chlorwasserstoff an seine Doppelbindung addiert und dabei in das Exochlormethylanilin übergeht, das jedoch unter Abspaltung von HCl mit dem paraständigen Wasserstoff intramolekular reagiert, wobei sich der erwähnte p-Aminoanhydrobenzylalkohol bildet:



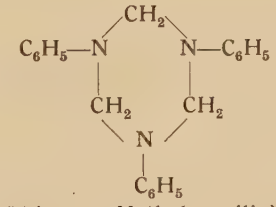
(Exochlormethylanilin)



(p-Aminoanhydrobenzylalkohol).

Dieser ist von gelber Farbe und bisher nur als Polymerisat erhalten worden, so daß man annehmen muß, daß er den wesentlichen Bestandteil der Kunstharze aus Anilin und Formaldehyd bzw. der Polymerisate des Methylenanilins vorstellt. Demnach bestünden die erwähnten Kunstharze aus Kettenmolekülen, die Phenylenreste enthalten, die über —NH—CH_2-Gruppen miteinander verknüpft sind [vgl. Übersicht 1: (X)].

Die Struktur dieses Polymeren wird durch das bei seiner Reduktion entstehende p-Toluidin bewiesen, wodurch gleichzeitig die beschriebene Konstitution der Anilin-Formaldehyd-Harze als polymerer p-Aminoanhydrobenzylalkohol nur wahrscheinlicher erscheint; und es zeigt sich also, daß die Gruppe —N = CH_2 im Methylenanilin durch Polymerisation nach Art derjenigen des Styrols zur Bildung längerer Kettenmoleküle offentlichtlich nicht befähigt ist. Immerhin sind das Anhydroformaldehydanilin und seine Homologen keine monomeren Körper. Sie bilden vielmehr durch Polymerisation trimere Verbindungen, die heterozyklische Ringsysteme sind[6]). Teils durch ebullioskopische, teils durch kryoskopische Messungen wurde gezeigt, daß das Methylenanilin in Benzol, Methylenchlorid, Nitrobenzol, Äthylenbromid und 1,4-Dioxan das dreifache Molgewicht besitzt (im Mittel 320). Ebenfalls Methylen-p-Toluidin erwies sich als ein trimerer Körper, wenn sein Molgewicht auf kryoskopischem Wege in Benzol ermittelt wurde (M = 353). Jedoch zeigte es in geschmolzenem Kampfer ein Molgewicht von 213, woraus man schließen muß, daß bei der Temperatur des geschmolzenen Kampfers eine Dissoziation in das Monomere bemerkbar wird. Diese Beobachtungen stimmen mit Messungen der Molgewichte des Methylenanilins in siedendem Amylalkohol überein, die das einfache Molgewicht ergaben (im Mittel 115), was also zeigt, daß Methylenanilin in siedendem Amylalkohol offenbar praktisch vollständig in sein Monomeres dissoziiert ist[7]). Man kann daher bedenkenlos den hier besprochenen Schiff'schen Basen die nachstehenden Formeln erteilen:



(Trimeres Methylenanilin)

[4]) H. Stäger, Kunststoffe auf der Grundlage von Phenol und Derivaten, in: Chemie und Technologie der Kunststoffe von R. Houwink (Leipzig 1939).

[5]) K. Frey, vgl. Fußnote 2, ferner: Kalle & Co., DRP. 96851, 95184, 95600, 96762.

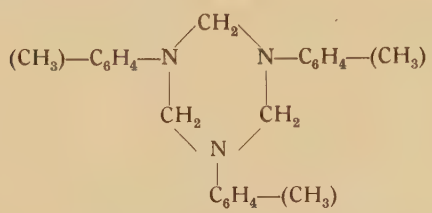
*) Diese in der Literatur anzutreffende Formel wird besser heteropolar geschrieben:

$(C_6H_5NH_2 = CH_2)^+ Cl^-$.

**) Diese diradikalische Formel ist mesomer mit einer chinoiden.

[6]) John Miller, G. und E. C. Wagner, vgl. Fußnote 1.

[7]) W. Scheele, L. Steinke und J. Avisiers, Kolloid-Z. **94**, 294 (1941).



(Trimeres Methylen-p-Toluidin)

Solange man bei der Darstellung von Anilin—Formaldehyd-Harzen von Anhydroformaldehydanilin ausgeht, erhält man Harze, bei denen Anilin und Formaldehyd im Molverhältnis 1:1 in Reaktion getreten sind. Die Erfahrung zeigt nun, daß ebenfalls Kunstharze entstehen, wenn Anilin im Überschuß vorhanden ist, wenn das Molverhältnis also größer als 1:1 ist. Jedoch kann in solchen Fällen aus den fertigen Harzen eine nicht unbeträchtliche Menge an Anilin zurückgewonnen werden (Wasserdampfdestillation), und zwar um so mehr, je größer der Überschuß an Anilin gewählt wurde. Augenscheinlich tritt also niemals das gesamte Anilin in Reaktion. Es läßt sich nun zeigen, daß die Molgewichte derartiger Harze mit wachsender Anilinmenge im Reaktionsgemisch abnehmen. Das führt zu der Annahme, daß das Anilin entweder in den Polymerisationsprozeß des p-Aminohydrobenzylalkohols eingreift oder aber bereits mit dem Primärprodukt der Harzbildung, dem Methylenanilin, reagiert, wodurch ein vorzeitiger Abbruch der Polymerisationsreaktion erfolgt, so daß dementsprechend kleinere Moleküle gebildet werden. Eigentlich sollten daher auch keinerlei Harze mehr entstehen, wenn das Molverhältnis 2:1 beträgt. Nimmt man nämlich an, daß in diesem Falle sämtlicher Formaldehyd zunächst mit dem Anilin Anhydroformaldehydanilin bildet, so hätte man eine Reaktion zwischen 1 Mol Anilin und 1 Mol Methylenanilin zu erwarten, die prinzipiell zum Diaminodiphenylmethan führen kann:

$$C_6H_5N{=}CH_2 + C_6H_5NH_2 \rightarrow C_6H_5NH{-}CH_2{-}NHC_6H_5 \rightarrow NH_2C_6H_4{-}CH_2{-}C_6H_4NH_2.$$

Es sollten also in diesem Falle keinerlei Harze mehr entstehen. Die Erfahrung lehrt indessen, daß auch bei einem Molverhältnis von 2:1 Harze gebildet werden; und selbst wenn das Molverhältnis 4:1 ist, erhält man noch Harze, die allerdings bei gewöhnlicher Temperatur weich und daher offensichtlich von sehr kleinem Molgewicht sind. Man darf vielleicht annehmen, daß die Polymerisation des p-Aminoanhydrobenzylalkohols mit der Addition von Anilin an die Doppelbindung des Methylenanilins konkurriert. Vermutlich sind das aber nicht die alleinigen Reaktionen, die stattfinden, wenn Anilin im Überschuß im Reaktionsgemisch vorhanden ist. Z. B. ist es möglich, daß das Diaminodiphenylmethan noch weiterhin in Reaktion tritt. Schließlich ist eine Reaktion des Anilins mit polymerem p-Aminoanhydrobenzylalkohol nicht ausgeschlossen:

$$\begin{aligned}&{-}NH{-}CH_2{-}C_6H_4{-}NH{-}CH_2{-}C_6H_4{-}NH{-}CH_2{-}C_6H_4{-}NH{-}CH_2{-} \ldots . + C_6H_5NH_2 \longrightarrow\\ &H_2N{-}CH_2{-}C_6H_4{-}NH{-}CH_2{-}C_6H_4{-}NH{-}CH_2{-}C_6H_4{-}NH{-}CH_2{-}NH{-}C_6H_5.\end{aligned}$$

Eine derartige Reaktion könnte auch einen Kettenabschluß bei der Polymerisation des p-Aminoanhydrobenzylalkohols erklären.

Neben dem Molverhältnis der Reaktionsteilnehmer sind auch die Temperatur sowie Art und Menge der als Katalysator verwendeten Säure von Einfluß auf die Beschaffenheit der entstehenden Kunstharze. Um das Eingreifen der Säure in die Gesamtreaktion genauer zu untersuchen, sind die Leitfähigkeitsänderungen gemessen worden, die bei der Reaktion zwischen Anilin und Formaldehyd in Gegenwart von Säure erfolgen[8]). Dabei wurden Gemische der Reaktionspartner verschiedenen Molverhältnisses untersucht, wobei gleichzeitig die Katalysatormenge in gewissen Grenzen variiert wurde. Es zeigte sich, daß beim Behandeln von salzsauren Lösungen von Anilin in Alkohol mit Formaldehydlösung bei erhöhter Temperatur die Leitfähigkeit der Lösung im allgemeinen augenblicklich stark ansteigt, um dann zunächst sehr schnell und weiterhin immer langsamer abzunehmen, wobei der Endwert der Leitfähigkeit schließlich unter demjenigen der Ausgangslösung liegt. Während die Leitfähigkeit sich in dieser Weise ändert, wird die anfangs durch Ausscheidung von Anhydroformaldehydanilin trübe Lösung allmählich völlig klar und nimmt gleichzeitig eine gelb-rote Farbe an. Zuweilen scheidet sich dann bereits das Harz aus. Die Leitfähigkeitsänderungen können nur teilweise gedeutet werden: Die spontane Zunahme des Leitvermögens der Lösung steht selbstverständlich mit der Bildung des Methylenanilins in Zusammenhang; denn in dem Maße, wie sich dieses bildet, wird die an Anilin gebundene Chlorwasserstoffsäure (Anilinchlorhydrat) wieder frei*). Der Vorgang verläuft offensichtlich sehr schnell. Die darauf erfolgende Abnahme der Leitfähigkeit zeigt

[8]) W. Scheele und J. Avisiers, unveröffentlichte Versuche.

*) H^+-Ionen.

einen exponentiellen Verlauf und muß daher mit dem Ablauf einer oder mehrerer sich anschließender Reaktionen, bei denen Chlorwasserstoff von neuem gebunden wird, in Zusammenhang gebracht werden. Offensichtlich erfordert die Bildung von p-Aminoanhydrobenzylalkohol Chlorwasserstoff, wobei es dahin gestellt sei, ob die NH-Gruppen in der Kette des polymeren p-Aminoanhydrobenzylalkohols HCl anzulagern vermögen**). Auffällig ist das Absinken der Leitfähigkeit unter den Anfangswert. Die gesamten, hier für die Anilin—Formaldehyd-Harze beschriebenen Leitfähigkeitseffekte entsprechen durchaus den bei der Kondensation von Phenol und Formaldehyd beobachteten[9]). Zusammenfassend kann man über diese Untersuchungen wohl sagen, daß sie einen tieferen Einblick in die komplizierte Verharzung des Methylenanilins nicht zulassen. Indessen muß man bedenken, daß die Messungen noch nicht mit einer solchen Präzision gemacht wurden, daß auch eine quantitative Auswertung der Ergebnisse hätte bereits erfolgen können.

Obwohl die Kunstharze aus Anilin und Formaldehyd aus Kettenmolekülen des polymeren p-Aminoanhydrobenzylalkohols aufgebaut zu sein scheinen, zeigen sie nicht in jeder Hinsicht die Eigenschaften von Kettenpolymerisaten. Zwar sind sie wie diese thermoplastisch, jedoch sind ihre Lösungen bei weitem nicht so viskos wie die der meisten Kettenpolymeren. Eine eingehende quantitative Auswertung der Viskositätsverhältnisse in den Lösungen der Anilinharze hat ergeben, daß die Moleküle des polymeren p-Aminoanhydrobenzylalkohols von korpuskularem Bau sind. Daher muß man annehmen, daß die kettenförmigen Moleküle entweder von nur sehr geringer Länge sind oder aber knäuelartig aufgewickelt bzw. ringförmig geschlossen sind[10]). Wahrscheinlich sind beide aus den Viskositätsmessungen zu ziehenden Folgerungen richtig. Die Verhältnisse wären dann also ähnlich denjenigen bei Phenoplasten, die aus p-Kresol und Formaldehyd entstanden sind, und deren kettenförmige Moleküle ebenfalls von korpuskularem Bau sind[11]).

**) Ammonsalzbildung.

[9]) E. Manegold und Petzold, Kolloid-Z. **94**, 286 (1941).

[10]) W. Scheele und Mitarbeiter, vgl. Fußnote 1 sowie Kolloid-Z. **95**, 74 (1941).

[11]) R. Houwink, Physikalische Eigenschaften und Feinbau von Natur- und Kunstharzen (Leipzig 1934), 122.

III. Die Harzbildung aus Schiff'schen Basen, bei denen der Stickstoff in einer Seitenkette amidartig gebunden ist.

Im Abschnitt II wurde wahrscheinlich gemacht, daß die Verharzung des Methylenanilins auf seine unter dem Einfluß von Säure erfolgende Umlagerung zum p-Aminoanhydrobenzylalkohol und dessen Polymerisation zurückgeführt werden muß. Diese Vorgänge sind möglich, weil die Gruppe —N = CH_2 der Schiff'schen Base direkt am aromatischen Ringsystem gebunden ist. Man kann verstehen, daß bei der Polymerisation des p-Aminoanhydrobenzylalkohols Kettenmoleküle verschiedener Länge entstehen, daß also ein polymolekulares Gemenge gebildet wird, das Neigung besitzt, leicht in den isotropen Glaszustand überzugehen.

Es gibt nun aber eine Reihe von Schiffschen Basen vom Typus des Methylen-p-Toluolsulfosäureamids, bei denen der Stickstoff und damit die Gruppe —N=CH_2 nicht am Ring gebunden ist, sondern vielmehr amidartig in einer Seitenkette. Bei diesen Schiff'schen Basen sind Umlagerungen, wie sie für das Methylenanilin beschrieben wurden, infolgedessen ausgeschlossen. Wenn diese Verbindungen trotzdem Kunstharze zu bilden vermögen, muß deren Konstitution sich von der der Anilin—Formaldehyd-Harze wesentlich unterscheiden. Bereits für das Methylenanilin wurde gezeigt, daß eine einfache Polymerisation der Verbindung nach Art des Styrols nur insoweit eintritt, als sich dabei ein trimerer zyklischer Körper bildet. Es ist daher auch nicht zu erwarten, daß die nunmehr zu erörternden Schiff'schen Basen vom Typ des Methylen-p-Toluolsulfosäureamids zur Bildung von Kettenmolekülen durch einfache Polymerisation Anlaß geben werden. Es besteht daher die Vermutung, daß die Harzbildung aus aromatischen Sulfosäureamiden und Formaldehyd von besonderer Art ist.

Kunstharze aus aromatischen Sulfosäureamiden und Formaldehyd sind in einigen Patenten des In- und Auslandes beschrieben worden[12]). Über ihren Bildungsmechanismus sowie über ihre Konstitution wird in diesen Veröffentlichungen nichts berichtet. Wie aus einer zusammenfassenden Abhandlung über diese Harze in „British Plastics" hervorgeht[13]), sind die Sulfonamidharze glasklar und besonders lichtecht. Sie lösen sich in einer Reihe organischer Lösungsmittel, so z. B.

[12]) Vgl. z. B. USA.-Patent 1961579, Engl. Patent 416946, DRP. 369644, Kl. 22h, DRP. 569021 Kl. 12o, DRP. 684944 Kl. 12o, DRP. 657895 Kl. 39b.

[13]) British Plastics, Bd. **9** (II), 493.

in Azeton und Alkohol und sollen als Lacküberzüge verwendbar sein. Mit Zelluloseestern und Zelluloseäthern sind sie verträglich. Die gewöhnlichen Kondensationsprodukte werden als weiche Harze beschrieben, die jedoch beim Arbeiten mit höheren Temperaturen in härtere Produkte übergehen sollen. Harze von besonders hohem Erweichungspunkt sollen auch aus den weichen, primären Kondensaten erhältlich sein, wenn man diese mit weiteren Mengen an Sulfosäureamid auf höhere Temperaturen erhitzt. Die erhaltenen Harze sind dann hart und glasklar. Die Sulfonamidharze lassen sich mit vielen anderen Kunstharzen, z. B. mit Harnstoff-, Thioharnstoff- und Phenol—Formaldehyd-Harzen sowie Zellulosederivaten verarbeiten, wobei besondere Effekte erzielbar sind. Weitere Variation in den Eigenschaften der Harze läßt sich dadurch erreichen, daß man Gemische von Kondensationsprodukten verschiedener Sulfosäureamide mit Formaldehyd herstellt. Zahlreich sind die Verwendungszwecke, die für die hier erörterten Harze vorgeschlagen werden.

In diesem zusammenfassenden Bericht über Sulfonamidharze werden keinerlei Bemerkungen über ihren inneren, d. h. chemischen Aufbau gemacht. Jedoch enthält die Darstellung einige sehr wesentliche qualitative Feststellungen, die indessen erst nach Schilderung unserer eigenen Versuche, die einen Beitrag zur Frage nach der Konstitution der Sulfonamidharze geben wollen, diskutiert werden sollen. Wir wenden uns daher vorerst der Beschreibung unserer Untersuchungen über Sulfonamidharze zu.

Wenn man p-Toluolsulfosäureamid ein wenig über seinen Schmelzpunkt (137°) erhitzt und in die Schmelze Paraform einträgt, so reagiert das Sulfosäureamid mit dem sich aus dem Trioxymethylen abspaltenden Formaldehyd. Man beobachtet dabei, daß die Schmelze allmählich etwas dickflüssiger wird. Läßt man sie schließlich langsam erkalten, so erstarrt sie — ganz gleichgültig, in welchem Molverhältnis das Sulfosäureamid und der Formaldehyd zusammengebracht wurden — manchmal zu glasklaren Harzen, zuweilen aber auch zu einer kristallinen Masse; und häufig kann man in dem erstarrten Reaktionsgut kristalline Bezirke erkennen, die durch Harzeinschlüsse voneinander getrennt sind. Prinzipiell die gleichen Erscheinungen beobachtet man, wenn Formaldehyd auf o-Toluolsulfosäureamid oder Benzolsulfosäureamid auf dieselbe Weise einwirkt.

Die erhaltenen festen Reaktionsprodukte lösen sich — teils in der Kälte, teils in der Wärme — in einer Reihe organischer Lösungsmittel, so z. B. in Azeton, Dioxan, Toluol, Xylol, Chloroform oder Äthylalkohol, wobei es einerlei ist, ob es sich dabei um jene glasklaren Harze oder aber um die kristallin erstarrten Schmelzen handelt. Es zeigt sich nun, daß sich aus den heißen Lösungen in Toluol oder Xylol nach dem Erkalten zuweilen längere Kristallnadeln ausscheiden. Im Falle der Reaktion zwischen p-Toluolsulfosäureamid und Formaldehyd werden sie in größerer Menge beim langsamen Erkalten der heißen alkoholischen Lösungen der Reaktionsprodukte erhalten. Die filtrierten und gegebenenfalls nochmals ungelösten Kristalle schmelzen zwischen 166 und 168° C. Sie ändern ihren Schmelzpunkt bei weiterem Umkristallisieren nicht mehr. Läßt man Benzolsulfosäureamid (Sm 156° C) oder o-Toluolsulfosäureamid (Sm 153° C) in entsprechender Weise mit Formaldehyd reagieren, so erhält man im Falle des Benzolsulfosäureamids ebenfalls beim Erkalten heißer alkoholischer Lösungen des Reaktionsgutes größere Mengen eines kristallinen Produktes, das zwischen 212 und 214° C schmilzt, während bei Anwendung von o-Toluolsulfosäureamid zweckmäßig aus heißen Lösungen der Reaktionsprodukte in Eisessig in guter Ausbeute Kristalle vom Schmelzpunkt 234—236° C (unter Zersetzung) gewonnen werden können.

Bei der Kondensation von p-Toluolsulfosäureamid mit Formaldehyd erhielt Mc L. Master[14]) 1, 3, 5-tri-p-Toluolsulfon-hexahydro-sym-Triazin oder Methylen-p-Toluolsulfosäureamid vom Schmelzpunkt 169,5° C. Diese Verbindung hat praktisch den gleichen Schmelzpunkt wie unser Reaktionsprodukt aus p-Toluolsulfosäureamid und Formaldehyd und ist daher sicherlich mit ihm identisch. Man sieht, daß das Methylen-p-Toluolsulfosäureamid genau so wie das Anhydroformaldehydanilin ein trimerer Körper ist. Wir haben dieses durch Molekulargewichtsbestimmungen in Kampfer bestätigen können und konnten weiterhin auf die gleiche Weise zeigen, daß auch Methylen-o-Toluolsulfosäureamid und Methylenbenzolsulfosäureamid trimere Verbindungen sind. Einzelheiten unserer Molgewichtsbestimmungen enthalten die Tabellen I, II und III. Den drei genannten Verbindungen kommen also Konstitutionsformeln zu, die denjenigen des Methylenanilins und seiner Homologen vergleichbar sind [vgl. die Übersicht 1: (XIII)].

[14]) L. Mc Master, Condensation of some Toluolsulfonamides with Trioxymethylene and Formaldehyde Solution, J. Amer. chem. Soc. **56**, 204—206 (1934).

Tabelle I. Molekulargewichtsbestimmungen an Methylenbenzolsulfosäureamid in Kampfer. Schmelzpunkt des Kampfers 177°. Schmelzpunkt der Substanz 212°.

Einwaage Kampfer	Einwaage Substanz	Sm.	ΔT	Mol.-Gewicht gefund.	Abweichg. vom Mittelw.
0,1558	0,0190	165,5	9,6	507	— 14
		165,4	9,7	502	— 19
		165,6	9,5	514	— 7
0,0723	0,0070	167,3	7,8	497	— 24
		167,1	8,0	484	— 37
		167,3	7,8	497	— 24
0,1126	0,0160	164,9	10,2	557	+ 36
		164,4	10,7	531	+ 10
0,1418	0,0107	169,0	6,1	495	— 26
		168,7	6,4	472	— 49
0,0844	0,0114	165,0	10,1	534	+ 13
		164,8	10,3	524	+ 3
		165,0	10,1	534	+ 13
0,0810	0,0117	164,5	10,6	544	+ 23
		164,5	10,6	544	+ 23
		164,4	10,7	539	+ 18
0,0868	0,0088	167,9	7,2	563	+ 42
		167,5	7,6	533	+ 12
		167,4	7,7	526	+ 5
				Mittelwert 521	
				Theorie 507	

Tabelle II. Molekulargewichtsbestimmungen an Methylen-o-Toluolsulfosäureamid in Kampfer. Schmelzpunkt des Kampfers 177°. Schmelzpunkt der Substanz 234°.

Einwaage Kampfer	Einwaage Substanz	Sm.	ΔT	Mol.-Gewicht gefund.	Abweichg. vom Mittelw.
0,1210	0,0098	169,5	5,6	579	+ 24
0,1277	0,0092	170,0	5,1	566	+ 11
		170,0	5,1	566	+ 11
		170,0	5,1	566	+ 11
0,1413	0,0114	169,1	6,0	537	— 18
		169,3	5,8	557	+ 2
		169,3	5,8	557	+ 2
0,1490	0,0102	170,0	5,1	538	— 17
		170,2	4,9	559	+ 4
0,1551	0,0112	169,9	5,2	555	0
		169,6	5,5	524	— 31
				Mittelwert 555	
				Theorie 549	

Es hat den Anschein, als ob die trimeren Methylenverbindungen die einzigen Reaktionsprodukte bei der Einwirkung von Formaldehyd auf aromatische Sulfosäureamide sind. Uns gelang jedenfalls nicht die Isolierung weiterer, eventuell noch höher polymerisierter Schiff'scher Basen; und unseres Wissens sind auch keine derartigen Produkte bisher in der Literatur beschrieben worden. Daher muß man annehmen, daß die

Tabelle III. Molekulargewichtsbestimmungen an Methylen-p-Toluolsulfosäureamid in Kampfer. Schmelzpunkt des Kampfers 177°. Schmelzpunkt der Substanz 166°.

Einwaage Kampfer	Einwaage Substanz	Sm.	ΔT	Mol.-Gewicht gefund.	Abweichg. vom Mittelw.
0,0778	0,0128	163,4	11,7	563	+ 6
		163,4	11,7	563	+ 6
0,1206	0,0150	166,0	9,1	545	+ 12
		165,9	9,2	540	— 17
0,1159	0,0179	164,5	10,6	583	+ 26
		164,0	11,1	557	0
		164,3	10,8	572	+ 15
0,1445	0,0237	163,0	12,1	542	— 15
		163,0	12,1	542	— 15
0,1315	0,0191	165,0	10,1	574	+ 17
		165,2	9,9	587	+ 30
		165,0	10,1	574	+ 17
0,1297	0,0153	165,8	9,3	507	— 50
		165,6	9,5	497	— 60
0,1066	0,0094	169,2	5,9	598	— 59
		169,2	5,9	598	— 59
0,1009	0,0112	166,8	8,3	535	— 22
		167,2	7,9	562	+ 5
		167,2	7,9	562	+ 5
0,1066	0,0103	168,0	7,1	544	— 23
		168,5	6,6	584	+ 27
		167,9	7,2	536	— 21
		168,1	7,0	553	— 4
				Mittelwert 557	
				Theorie 549	

Kunstharze aus aromatischen Sulfosäureamiden und Formaldehyd nur aus den trimeren Methylenverbindungen bzw. aus Gemengen dieser mit unverändertem Sulfosäureamid bestehen. Man kann infolgedessen auch zu Harzen genau reproduzierbarer Beschaffenheit gelangen, wenn man die trimeren Methylenverbindungen allein oder aber zusammen mit ihren Sulfosäureamiden schmilzt.

In der Übersicht 2 sind die qualitativen Beobachtungen zusammengestellt, die beim Schmelzen von Gemischen des p-Toluolsulfosäureamids mit Methylen-p-Toluolsulfosäureamid gemacht wurden. Genau gewogene Proben reinen p-Toluolsulfosäureamids und reinen Methylen-p-Toluolsulfosäureamids wurden im Achatmörser innig miteinander verrieben und dann in Reagensgläsern verschiedene Zeiten in einem mit Hilfe des Höppler'schen Ultrathermostaten genau temperierten Ölbad bei 174° C geschmolzen. Nach jedesmaligem Tempern ließen wir die Schmelzen bei Zimmertemperatur langsam erkalten und erstarren. Dabei wurden nachfolgende Beobachtungen angestellt:

Nach Erhitzen während 15 Minuten erstarrten die Mischungen 1 und 2, bei denen das

Übersicht 2.

Nummer der Probe	Methylen-p-Toluol-sulfosäureamid in Gramm	p-Toluol-Sulfosäureamid in Gramm	Mole p-Toluolsulfosäureamid	Mole Methylen-p-Toluolsulfosäureamid	Zeit des ersten Schmelzens in Minuten bei 174°	An den Schmelzen beim Erkalten gemachte Beobachtungen	Zeit des zweiten Schmelzens in Minuten bei 174°	An den Schmelzen beim Erkalten gemachte Beobachtungen	Zeit des dritten Schmelzens in Minuten bei 174°	An den Schmelzen beim Erkalten gemachte Beobachtungen
1.	9,882	0,342	1	9	15	vollkommene Kristallisation beim Erkalten	15	völlig kristallin	60	homogenes Harz, nach geraumer Zeit Rekristallisation
2.	8,784	0,684	2	8	15	vollkommene Kristallisation beim Erkalten	15	Kristallin mit Harzeinschlüssen	60	homogenes Harz
3.	7,686	1,026	3	7	15	Kristallisation erfolgt beim Erkalten schwierig	15	Partielle Harzbildung, zahlreiche Kristallisationszentren	60	homogenes Harz
4.	6,588	1,368	4	6	15	Partielle Kristallisation beim Erkalten, Ausbildung zahlreicher Kristallisationszentren	15	Partielle Harzbildung, weniger Kristallisationszentren als bei 3	60	homogenes Harz
5.	8,235	2,565	5	5	15	Partielle Kristallisation beim Erkalten, Ausbildung von wenig Kristallisationszentren	15	homogenes Harz	60	homogenes Harz
6.	6,588	3,078	6	4	15	Partielle Kristallisation beim Erkalten, Ausbildung zahlreicher sehr kleiner Kristallisationszentren	15	praktisch homogenes Harz	60	homogenes Harz
7.	4,941	3,591	7	3	10	vollkommene und sehr schnell erfolgende Kristallisation beim Erkalten	15	völlig kristallin	60	völlig kristallin
8.	4,392	5,472	8	2	10		15		60	
9.	2,745	7,695	9	1	10		15		60	

Molverhältnis MV: p-Toluolsulfosäureamid: Methylen-p-Toluolsulfosäureamid (trimer) 1:9 bzw. 2:8 betrug, binnen kurzer Zeit zu einheitlichen, kristallinen Massen. Dagegen erfolgte die Kristallisation der Mischung 3 (MV = 3:7) bereits schwieriger, und die Probe 4 (MV = 4:6) erstarrte schon teilweise zu einem Harz, das von zahlreichen Kristallisationszentren durchsetzt war. Ähnlich verhielt sich die Probe 5 (MV = 5:5); aber es kamen weit weniger Kristallkeime zur Ausbildung als bei der Schmelze 4. Bei der Probe 6 (MV = 6:4) war zwar ebenfalls nur eine partielle Kristallisation zu beobachten, jedoch hatte sich — ähnlich wie bei Probe 4 — wiederum eine größere Anzahl von Kristallkeimen ausgebildet. Keinerlei Harzbildung trat bei den Mischungen 7 bis 9 ein (MV = 7:3, 8:2 bzw. 9:1). Sie erstarrten völlig kristallin. Wurden die Proben nun abermals 15 Minuten bei 174° C geschmolzen, so zeigte sich, daß die Mischung 1 beim Erkalten wiederum vollkommen kristallisierte, während die Probe 2, die nach dem ersten Schmelzen ebenfalls noch einheitlich kristallisierte, nunmehr zu einem Kristallkonglomerat erstarrte, das von Harzzonen durchsetzt war. Die vorhin noch schwierig kristallisierende Probe 3 bildete ein klares Harz, in dem aber noch zahlreiche kleinere Keime vorhanden waren. Die Mischungen 5 und 6 aber waren bereits homogene Harze geworden, während in Probe 4 noch Keime zu beobachten waren, deren Anzahl aber geringer war als bei 3. Nur die Schmelzen 7 bis 9 zeigten das gleiche Bild wie nach dem ersten Tempern; sie erstarrten zu äußerlich einheitlichen Kristallmassen. Nach abermaligem Schmelzen der Proben nunmehr aber während 60 Minuten bei 174° C erstarrte auch die Probe 1 zu einem Harz, das allerdings nach längerem Stehen zu rekristallisieren begann. Proben 2 bis 6 waren einheitliche Harze geworden. Von ihnen zeigten die Mischungen 5 und 6 nach etwa achttägigem Verweilen bei Zimmertemperatur Anzeichen einer beginnenden Rekristallisation. Die Proben 7 bis 9 erstarrten auch jetzt noch zu Kristallmassen.

Die Versuche zeigen also, daß die Schmelzen der Gemische von p-Toluolsulfosäureamid mit Methylen-p-Toluolsulfosäureamid große Neigung zur Unterkühlung haben, so daß sie beim Erkalten in den isotropen Glaszustand übergehen können. Im besonderen ergibt sich, daß diese Eigenschaft bei Gemengen, die eine der beiden Komponenten in großem Überschuß enthalten, am wenigsten ausgeprägt ist, daß sie sogar bei den an p-Toluolsulfosäureamid reichsten Mischungen praktisch vollkommen verschwindet. Am leichtesten sind Harze zugänglich, die etwa gleiche Teile (Mole) der beiden Partner enthalten. Diese zeigen auch kaum Neigung zur Rekristallisation. Tatsächlich gelang es uns selbst durch Abschrecken seiner Schmelze nicht, das reine p-Toluolsulfosäureamid als Glas zu erhalten. Wohl aber können auf diese Weise Gläser aus reinem Methylen-p-Toluolsulfosäureamid erhalten werden. Bei langsamem Erkalten erstarren die Schmelzen von Methylen-p-Toluolsulfosäureamid dagegen im allgemeinen auch kristallin oder partiell kristallin.

Überhaupt ist die Geschwindigkeit der Abkühlung der Schmelzen von gewissem Einfluß auf ihr Verhalten. Besonders trifft das für die an Methylen-p-Toluolsulfosäureamid reichen Schmelzen zu. Dieser Umstand kann mit Hilfe der Anschauungen erklärt werden, die G. Tammann über das Wesen des Glaszustandes entwickelt hat[15]). Tammann hat gezeigt, daß Kristallisationsgeschwindigkeit und Keimzahl mit der Temperatur ein Maximum durchlaufen. Liegen beide Maxima praktisch bei der gleichen Temperatur, so kristallisieren die betreffenden Verbindungen im allgemeinen leicht. Dagegen tritt das Bestreben, in den isotropen Glaszustand überzugehen, um so mehr in Erscheinung, je weiter die Maxima auseinander liegen. Rasches Abkühlen (Abschrecken) der Schmelzen muß daher besonders in den letzteren Fällen stets den Übergang in den Glaszustand fördern; denn auf diese Weise kommt es nicht zur Ausbildung einer größeren Anzahl von Kristallisationszentren, da das Temperaturgebiet der maximalen Keimzahl rasch durchschritten wird. Mit diesen Betrachtungen in Zusammenhang steht die Erscheinung, daß die an Methylen-p-Toluolsulfosäureamid reichen Harze beim Versuch, sie langsam zu schmelzen, häufig bei höherer Temperatur und bevor sie völlig erweichen, zunächst rekristallisieren. Diese Vorstellungen vermögen weiterhin die Tatsache zu deuten, daß manche Schmelzen — wie die Übersicht 2 zum Ausdruck bringt — kristallisieren, falls man sie nur kurze Zeit geschmolzen hat, während sie zu glasklaren Harzen erstarren, wenn man sie längere Zeit getempert hat. Man muß nämlich aus diesen Beobachtungen schließen, daß in den wenig über den Schmelzpunkt des Methylen-p-Toluolsulfosäureamids erhitzten Schmelzen noch vorhandene „strukturierte Bezirke" nur langsam zerstört werden. Ihr Vorhandensein dürfte aber beim Erkalten der

[15]) G. Tammann, Der Glaszustand (Leipzig 1933); G. Tammann, Aggregatzustände, 2. Auflage (Leipzig 1923), 222ff.

Schmelzen zur Ausbildung sichtbarer Kristallisationszentren führen.

Es ist weiter die Frage zu erörtern, wie die p-Toluolsulfonamidharze, die ja augenscheinlich nur Gemenge von Methylen-p-Toluolsulfosäureamid und p-Toluolsulfosäureamid sind, sich in quantitativer Hinsicht unterscheiden; denn das dürfte mit Hinblick auf die zweckmäßige Verwendung dieser Harze auch von praktischem Interesse sein. Um hierüber Aufschluß zu erhalten, haben wir die Viskositäten verschiedener p-Toluolsulfosäureamidharze mit dem Höpplerschen Konsistometer[16]) bei verschiedenen Temperaturen gemessen.

Die Harze wurden in der gleichen Weise dargestellt, wie es bei den in der Übersicht 2 zusammengestellten Versuchen der Fall war. Nur wurden sämtliche Mischungen von p-Toluolsulfosäureamid und Methylen-p-Toluolsulfosäureamid während 5 Stunden bei 174° geschmolzen, also erheblich länger als bei den früheren Versuchen. Die erhaltenen Harze waren glas-klar und farblos bzw. schwach gelb gefärbt, wenn es sich um die an p-Toluolsulfosäureamid reicheren Mischungen handelte. Die Farbe der Harze wechselte aber nach rot-braun, falls die Menge an Methylen-p-Toluolsulfosäureamid zunahm. Wir sind der Ansicht, daß die zunehmende Färbung mit einer langsam erfolgenden Zersetzung — wahrscheinlich des Methylen-p-Toluolsulfosäureamids — in Zusammenhang steht.

In Fig. 1 ist eine Schar von Kurven wiedergegeben worden, die den Zusammenhang zwischen Fließgeschwindigkeit und Schubspannung bei diesen Harzen erkennen läßt. Die gezeichneten Kurven sind wahllos aus einer größeren Anzahl von uns gemessenen herausgegriffen. Sie sollen nur die gefundenen Verhältnisse illustrieren. Es ergibt sich Proportionalität zwischen Schubspannung und Fließgeschwindigkeit. Darüber hinaus gehen alle Kurven durch den Nullpunkt. Die p-Toluolsulfonamidharze zeigen also die Erscheinung des reinviskosen Fließens. Infolgedessen sind die aus Schubspannung und Fließgeschwindigkeit errechneten Viskositäten unabhängig von der Schubspannung. Dementsprechend haben wir jeweils die für ein und dasselbe Harz bei konstanter Temperatur aber verschiedenen Fließgeschwindigkeiten gemessenen Viskositäten gemittelt. Diese Mittelwerte sind in der Spalte 4 von Tabelle IV für verschiedene

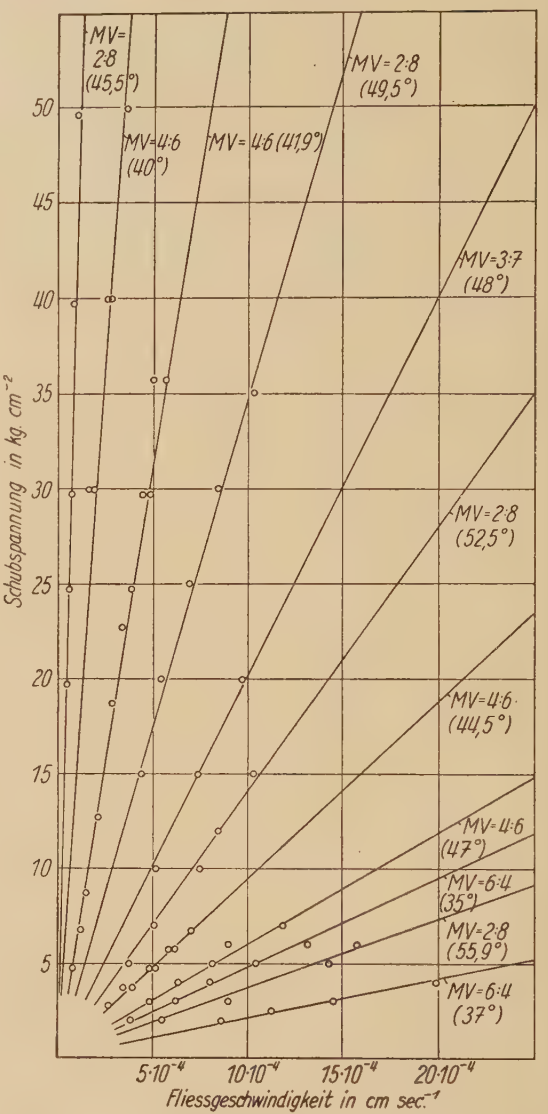


Fig. 1. Abhängigkeit der Fließgeschwindigkeit von der Schubspannung bei p-Toluolsulfonamidharzen.

Temperaturen (Spalte 2) bei den einzelnen Harzen (Spalte 1) angegeben. Wir verzichten also auf eine vollständige Wiedergabe unseres gesamten Zahlenmaterials, das zu umfangreich ist, um hier gebracht werden zu können. Man sieht, daß die Viskositäten in den relativ kleinen Temperaturintervallen, die bei den einzelnen Harzen untersucht wurden, außerordentlichen Änderungen unterworfen sind. Höchste und kleinste Werte liegen der Größenordnung nach 2, in einem Falle (MV = 7:3) sogar 3 Zehnerpotenzen auseinander. Es nimmt nicht Wunder, daß — wie die Fig. 2 zum Ausdruck bringt — sich die Temperaturabhängigkeit der Viskosität wegen der nur ge-

[16]) In einer späteren Abhandlung werden wir eine genauere Beschreibung des Apparates bringen und auch über die Durchführung von Messungen eingehender berichten.

Tabelle IV.

Molverhältnis MV.	T in C°	$1/T \cdot 10^3$ abs.	$\eta \cdot 10^{-8}$ in cP	$\log \frac{1}{\eta}$
1:9	50,0	3,095	3922	—11,594
	51,1	3,090	1992	—11,299
	51,9	3,080	409	—10,612
	54,7	3,050	114,7	—10,060
	56,6	3,040	68,7	— 9,837
2:8	45,9	3,140	4580	—11,661
	47,9	3,120	1382	—11,191
	49,5	3,100	362	—10,559
	52,5	3,070	138	—10,140
	55,9	3,040	35,9	— 9,555
	59,2	3,010	12,0	— 9,079
3:7	41,9	3,175	5810	—11,764
	43,5	3,160	3390	—11,530
	46,0	3,135	613,9	—10,788
	48,0	3,115	200,0	—10,301
	50,2	3,095	84,1	— 9,925
	51,7	3,080	43,3	— 9,636
4:6	39,0	3,205	2039	—11,309
	40,0	3,195	1452	—11,162
	41,9	3,175	633	—10,801
	44,9	3,145	107,6	—10,032
	47,0	3,130	61,6	— 9,790
5:5	31,4	3,280	4272	—11,631
	33,0	3,270	1075	—11,031
	34,3	3,255	628	—10,798
	36,0	3,240	471	—10,673
	38,0	3,215	195	—10,290
	40,0	3,195	89,6	— 9,952
	41,9	3,175	48,0	— 9,681
	41,9	3,175	44,6	— 9,649
6:4	26,0	3,345	4713	—11,673
	28,0	3,320	1037	—11,016
	30,0	3,300	623	—10,794
	31,7	3,280	126,7	—10,103
	33,5	3,265	87,2	— 9,941
	35,0	3,250	48,1	— 9,682
	37,0	3,225	21,8	— 9,338
7:3	17,4	3,450	3572	—11,553
	23,0	3,380	95,6	— 9,980
	23,6	3,375	109	—10,037
	23,8	3,370	102,9	—10,012
	26,0	3,350	73,1	— 9,864
	28,0	3,325	29,7	— 9,473
	30,4	3,300	9,6	— 8,982

ringen Spanne des Temperaturintervalles durch die Gleichung von Andrade und Sheppard beschreiben läßt.

Trägt man $\log \frac{1}{\eta}$ gegen $1/T$ auf, so erhält man Geraden; und jedes Molverhältnis hat seine eigene Temperaturfunktion. Mit steigendem Gehalt der Harze an p-Toluolsulfosäureamid verschieben sich die Kurven nach Gebieten niederer Temperaturen, d. h. bei ein und derselben Temperatur haben die an p-Toluolsulfosäureamid reicheren Harze das größte Fließvermögen. Es ist daher auch sicherlich nicht richtig, wenn in dem zusammenfassenden Bericht über Sulfonamidharze in British Plastics (siehe weiter oben) bemerkt wird, daß die p-Toluolsulfonamidharze um so härter und von um so höherem Erweichungspunkt sind, wenn man die an und für sich schon weicheren Produkte mit weiteren Mengen an p-Toluolsulfosäureamid auf höhere Temperaturen erhitzt, zeigt doch — wie die Tabelle IV zum Ausdruck bringt — ein Harz vom Molverhältnis 7:3 bereits bei Zimmertemperatur beträchtliches Fließvermögen. Nach unseren Erfahrungen muß also gerade das Gegenteil der Fall sein, d. h. die Harze werden um so weicher, je größer ihr Gehalt an p-Toluolsulfosäureamid ist. Zweifelsohne werden nämlich die Transformationspunkte der Harze in einem den Viskositäts-Temperaturfunktionen entsprechenden Verhältnis zum Molverhältnis stehen.

Die Fig. 3 veranschaulicht die Abhängigkeit der Viskosität der Harze von ihrer Zusammensetzung bei 44°. Log η ist gegen das Mengenverhältnis (Mole) der Harzkomponenten aufgetragen. Die Abnahme von η mit zunehmendem Gehalt der Harze an p-Toluolsulfosäureamid ist deutlich zu erkennen. In dem schraffierten Gebiet gibt es keine Harze mehr.

Die Kurven der Fig. 2 laufen praktisch einander parallel. Würde man größere Temperaturgebiete betrachten, so würde sich zweifelsohne zeigen, daß die Kurven unterschiedliche Neigungswinkel mit der Temperaturachse bilden entsprechend dem Umstand, daß Wechselwirkungen zwischen den beiden Komponenten der Harze vorhanden sein werden, die mit dem Molverhältnis veränderlich sind. Wenn man also die Temperaturfunktion der Viskosität quantitativ auswertete, würde man wahrscheinlich imstande sein, die Viskositäten der einzelnen Sulfonamidharze für verschiedene Temperaturen sofort zu berechnen. Aber hierzu reicht unser Material noch nicht aus; und wir sind im Begriff, es in der angedeuteten Richtung zu erweitern und darüber hinaus auf andere Sulfonamidharze auszudehnen.

Greifen wir nochmals auf die Übersicht 1 zurück, so erkennen wir zusammenfassend: Die Methylolverbindungen sind Kondensationsprodukte und die aus ihnen sich bildenden Harze sind Polykondensate. Bei den Harzen vom Typus der Anilinharze sind die primär entstehenden Schiffschen Basen Kondensationsprodukte; die Harze aber, die sich von ihnen ableiten, sind offensichtlich Polymerisate, was für die Anilinharze als ziemlich sicher gelten kann. Die Primärprodukte der Harzbildung aus aromatischen Sulfosäure-

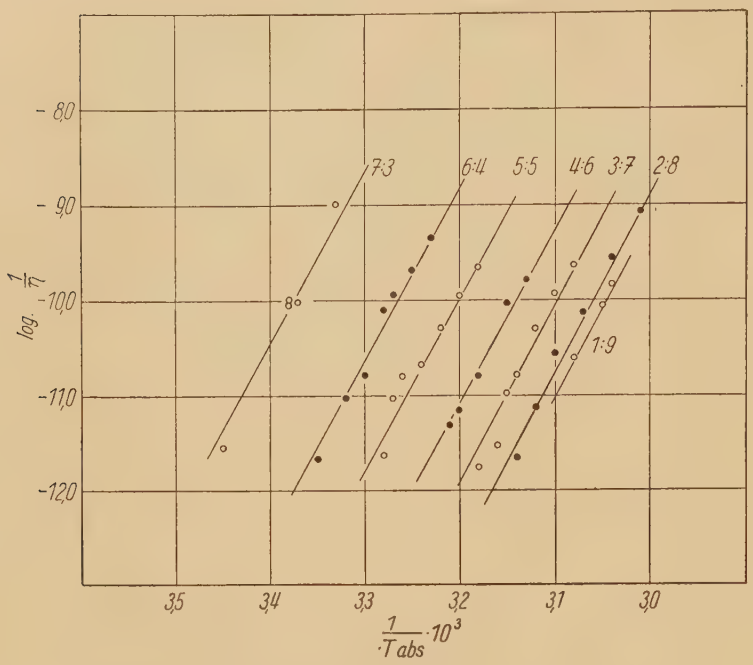


Fig. 2. Abhängigkeit der Viskosität von der Temperatur.

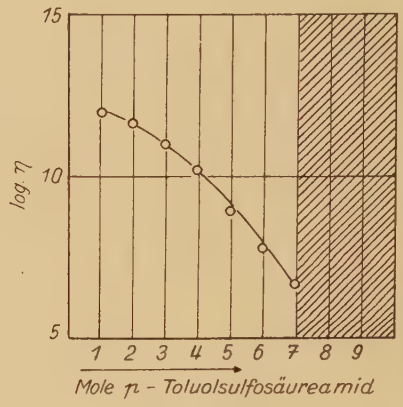


Fig. 3

amiden und Formaldehyd sind ebenfalls Kondensationsprodukte, doch die Harze selber sind keine höhermolekularen Produkte mehr, sondern lediglich Gemische der Sulfosäureamide mit ihren Methylenverbindungen. Man versteht, daß nur die Polykondensate der Methylolverbindungen härtbar, die Harze der anderen beiden Gruppen dagegen thermoplastisch sind. Während nun die Viskosität von Polykondensaten und Polymerisaten durch den Kondensations- bzw. Polymerisationsgrad der höhermolekularen Verbindungen bestimmt wird, ist sie bei den p-Toluolsulfonamidharzen nur eine Funktion des Mischungsverhältnisses der Harzkomponenten; und man kann die Frage aufwerfen, welche Zusammenhänge wohl zwischen den Viskositäten der Harze und dem Schmelzdiagramm der Mischungen von p-Toluolsulfosäureamid und Methylen-p-Toluolsulfosäureamid bestehen. Wir haben daher versucht, das Schmelzdiagramm unserer beiden Harzkomponenten festzulegen und maßen zu diesem Zweck die Erstarrungspunkte ihrer Mischungen mit verschiedenem Molverhältnis.

Wegen der großen Neigung zur Unterkühlung konnten wir das Schmelzdiagramm der Verbindungen nicht exakt ermitteln. Daher verzichten wir auf eine zahlenmäßige Wiedergabe unserer Ergebnisse und bringen auch keine graphische Darstellung des von uns erhaltenen Diagramms. Es sei nur das uns wahrscheinlich erscheinende Ergebnis kurz mitgeteilt: Vom Erstarrungspunkt des reinen Methylen - p - Toluolsulfosäureamids aus nehmen die Erstarrungspunkte der Mischungen mit wachsenden Mengen an p-Toluolsulfosäureamid funktionell ab bis etwa zum Molverhältnis 7:3. Hier liegt augenscheinlich ein Eutektikum; denn die Erstarrungspunkte steigen bis zu dem reinen p-Toluolsulfosäureamid wieder etwas an. Die Bildung einer Verbindung aus 3 Molen p-Toluolsulfosäureamid und 1 Mol Methylen-p-Toluolsulfosäureamid halten wir weiterhin für nicht ausgeschlossen, doch ist ihre Existenz wegen der schlechten Reproduzierbarkeit der Erstarrungspunkte keinesfalls sicher. Man sieht — und das scheint uns sicher zu sein —, daß das Gebiet der Harzbildung von reinem Methylen-p-Toluolsulfosäureamid bis zu einem Eutektikum bei MV = 7:3 reicht. Darüber hinaus liegt das Gebiet der unter allen Umständen kristallisierenden Schmelzen (vgl. Übersicht 2 und Fig. 3).

IV. Zusammenfassung.

Die vorliegende Untersuchung beschäftigt sich mit der Erforschung der chemischen Zusammensetzung der Sulfonamidharze. Nach einer einleitenden systematischen Übersicht der Aminoplaste wird am Beispiel des p-Toluolsulfosäureamids wahrscheinlich gemacht, daß die Sulfonamidharze nur zu Gläsern erstarrte Mischungen aus Sulfosäureamiden und ihren Methylenverbindungen sind. Die Viskositäts-Temperatur-funktionen dieser Harze verschieben sich mit zunehmendem Gehalt an p-Toluolsulfosäureamid nach Gebieten niederer Viskositäten, so daß also

die Harze um so weicher sind, je mehr Sulfosäureamid sie enthalten. Aus Mischungen mit mehr als 7 Molen p-Toluolsulfosäureamid je 3 Mole Methylen-p-Toluolsulfosäureamid werden keine Harze beim Schmelzen der Gemenge mehr erhalten; die Schmelzen erstarren dann kristallin. Besonders Harze, die reich an Methylen-p-Toluolsulfosäureamid sind, zeigen beim langsamen Erweichen Neigung zu rekristalliseren. Die stabilsten Harze erhält man aus Schmelzen, die etwa die gleiche Anzahl von Molekülen der beiden Komponenten enthalten. Solche Harze sind glasklar und praktisch farblos. In einer demnächst erscheinenden Arbeit werden wir über unsere Untersuchungen an anderen Sulfonamidharzen berichten. Insonderheit werden wir dann Viskositätsmessungen beschreiben, die über weit größere Temperaturintervalle ausgeführt wurden, als es bei den in dieser Abhandlung geschilderten Versuchen geschehen ist.

* * *

Die Untersuchung wurde mit Unterstützung der Deutschen Forschungsgemeinschaft ausgeführt, die uns ein Konsistometer zur Verfügung stellte und L. Steinke ein Stipendium gewährte, wofür wir verbindlichst danken. Wir danken ferner der I. G. Farbenindustrie für die Überlassung diverser Sulfosäureamide, sowie der Mitteldeutschen Spinnhütte G. m. b. H., Celle, für die Bereitstellung eines Ultrathermostaten. Dem Direktor der Reichsforschungsanstalt für Seidenbau, Herrn Professor Dr. A. Koch, sei auch an dieser Stelle für sein wohlwollendes Interesse an unseren Forschungen gedankt.

Aus dem Institut für Chemische Technologie der Technischen Hochschule München.

Einige Betrachtungen über das Wesen der Schmieröle.

Von R. Linke (München). (Eingegangen am 29. Juli 1941)

Bislang ist es nicht gelungen, aus dem Gemisch von Substanzen, die das Schmieröl bilden, einen einzigen Stoff zu isolieren und ihn chemisch zu identifizieren. Selbst ein Herunterdestillieren von Substanzmengen im Verhältnis $1:10^6$ führt infolge der Bildung azeotroper Gemische nicht zum Ziel. Alle Versuche durch fraktioniertes Kristallisieren, durch Anwendung selektiver Lösungsmittel oder durch chemische Reaktionen quantitative Aufschlüsse über die Konstitution der im Schmieröl vorhandenen Substanzen zu erhalten, sind über eine gewisse allgemeine Aussage, wie sie die Ringanalyse oder die Einteilung in Gruppen wie paraffinbasisch, aromatisch usw. darstellen, nicht hinausgelangt. Darüber hinaus scheint noch keine klare Vorstellung darüber zu bestehen, wie der Schmiervorgang molekularkinetisch zu erklären ist und welche Bedingungen infolgedessen ein Schmieröl zu erfüllen hat. Aus diesen Überlegungen erscheint es wohl lohnend, das Problem der Schmierung wie auch das der Konstitution der Schmieröle von einem ganz allgemeinen Gesichtspunkt aus zu behandeln.

Die Schwierigkeiten, die einem solchen Vorgehen entgegenstehen, sind darin begründet, daß es nicht möglich ist, vom Schmieröl eine molare Größe zu bestimmen. Wenn dies gelänge, so könnte man durch Vergleiche mit anderen Stoffen weiter gelangen. Man ist also auf Methoden angewiesen, die sich darauf beschränken, Stoffkonstanten oder spezifische Größen anzugeben. Die Möglichkeit, auch ohne die Kenntnis des Molekulargewichtes eine molare Größe bestimmen zu können, ist aber dann gegeben, wenn man eine Eigenschaft bestimmen kann, die eine Funktion ist, wie sie der Dampfdruck darstellt. Dies bedeutet, wenn man eine physikalische Eigenschaft mißt, die z. B. mit dem Auftreten einer Aktivierungswärme verbunden ist, so würde man auch unabhängig von der Kenntnis des Molekulargewichtes, die Aktivierungswärme pro Mol bestimmen können. Hiermit wäre eine Möglichkeit gegeben, die Eigenschaften der Schmieröle mit denen bekannter Stoffe zu vergleichen.

Das bemerkenswerteste physikalische Kriterium eines Schmieröls ist seine Viskosität und sein Viskositätstemperaturverhalten, die schon beide seit langer Zeit zur Charakterisierung der verschiedenen Schmieröle dienen. Es ist daher versucht worden[1]), aus dem Viskositätstemperaturverhalten reiner Stoffe und deren Gemische einen Schluß auf die Konstitution der Schmieröle zu ziehen. Es ergab sich dabei folgendes. Die Visko-

[1]) R. Linke, Z. physik. Chem. Abt. A **187**, 227 (1940); **188**, 17, 191 (1941); Angew. Chem. **54**, 260 (1941).

sität einer nach den normalen Kriterien als nicht assoziierte Flüssigkeit anzusprechenden Substanz gehorcht der Gleichung

$$\log \eta = A + B/4{,}57\,RT, \qquad (1)$$

wobei es gleichgültig ist, ob die Viskosität in Poise (η) ($gcm^{-1}\,sec$) ausgedrückt wird oder in Stokes (ν) ($cm^2\,sec^{-1}$). Die Wahl der einen oder der anderen Darstellung ändert nur den Wert der Konstanten A und B. Diese Gleichung wird am besten graphisch ausgewertet, indem man den $\log \eta$ gegen $1/T$ aufträgt, wobei sich eine Gerade ergibt, wenn die Substanz der Gleichung (1) gehorcht. Die Größe B ist eine Aktivierungswärme. Es ergab sich, daß sich in homologen Reihen der Kohlenwasserstoffe die Konstanten A und B durch lineare Gleichungen in Abhängigkeit von der Kohlenstoffzahl darstellen ließen. Ging man nun von den nach der Eötvös'schen Gleichung oder der Trouton'schen Regel als normal anzusehenden Flüssigkeiten zu solchen über, die als assoziiert zu betrachten sind, wie die Alkohole, Phenole, Wasser und Nitrobenzol, dann gehorchten die Viskositäten dieser Stoffe nicht mehr der Gleichung (1), sondern es ergeben sich bei der Auftragung $\log \eta$ gegen $1/T$ gegen die $1/T$-Achse durchhängende Kurven, wie die folgende Figur für Phenol und Nitrobenzol zeigt.

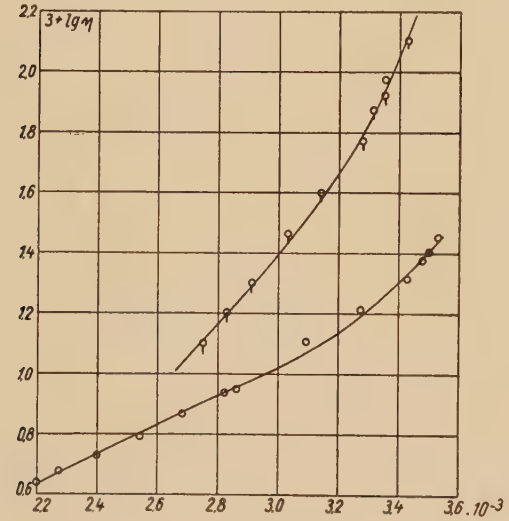


Fig. 1. Viskositäten von Nitrobenzol ○ und Phenol ♀.

Wie aus der Figur zu ersehen ist, geht die Kurve des Nitrobenzols bei hohen Temperaturen in eine Gerade über, während dies beim Phenol nicht der Fall zu sein scheint. Dieses Verhalten ist verständlich, da es sich beim Phenol um eine Assoziation mit Wasserstoffbindung handelt, die beim Nitrobenzol selbstverständlich fehlt. Auch geht aus der Tabelle hervor, daß sich die Konstanten A und B des Nitrobenzols zwanglos in die Reihe Benzol, Toluol, Chlorbenzol einfügen, die des Phenols dagegen nicht. Man kann also den Schluß ziehen: Substanzen, die der Gleichung (1) nicht genügen, sind assoziiert.

Tabelle I.

Substanz	B	A + 5
Benzol	2460	0,995
Toluol	2000	1,295
Chlorbenzol	2030	1,385
Nitrobenzol	2230	1,560
(Phenol)	5500	0,800—1

Allerdings ist er in dieser Formulierung zu streng umrissen, da auch die Essigsäure, die sicher assoziiert ist, der Gleichung (1) gehorcht.

Die Konstanten A und B hängen in ihrer Größe von der Stärke des zwischenmolekularen Feldes ab. Wenn das zwischenmolekulare Feld innerhalb des Temperaturbereiches der Messungen konstant bleibt, dann werden sich die Konstanten auch nicht ändern. Es kann infolgedessen die Formulierung dahin ausgesprochen werden, daß für die Gültigkeit der Gleichung (1) die Konstanz des zwischenmolekularen Feldes maßgebend ist. Daß dies Feld durch eintretende Dissoziation der assoziierten Moleküle geändert wird, ist wohl selbstverständlich. In anderer Weise ist das Verhalten der Essigsäure auch sehr aufschlußreich. Wie man am Beispiel des Nitrobenzols sieht, scheint sich innerhalb eines Temperaturbereiches von einigen 10° eine Dissoziation zu vollziehen, die zu einer praktisch monomolekularen Zusammensetzung der Flüssigkeit führt. Andererseits muß auch in der Essigsäure in dem Temperaturintervall vom Schmelzpunkt bis zum Siedepunkt eine Dissoziation eintreten, die sich allerdings nicht in dem Viskositätstemperaturverhalten ausdrückt. Da die Aktivierungswärme B mit der Kohlenstoffzahl in homologen Reihen durch eine lineare Funktion verknüpft ist, scheint der fast doppelt so hohe Wert von B bei tiefen Temperaturen des Nitrobenzols auf eine Assoziation zu Zweiermolekülen hinzudeuten. Dann wäre eine Dissoziation der Zweiermoleküle in einfache Moleküle innerhalb von ca. 70° mit einer sehr großen Wärmetönung verbunden. Ein Resultat, das mit der Erfahrung im Widerspruch steht. Wir müssen deshalb annehmen, daß eine gewisse Zahl von „Fremdmolekülen" das zwischenmolekulare Feld

nicht stört, so daß bei hohen Temperaturen noch Doppelmoleküle vorhanden sind, ohne zu stören. Es ist also mit Hilfe der Viskosität kein eindeutiger Schluß auf das quantitative Verhältnis der Doppelmoleküle zu den Einfachmolekülen zu ziehen. Es gelingt nur zu beweisen, daß die einen oder die anderen in der Mehrzahl vorhanden sind[2]).

Überträgt man nun die Betrachtungsweise nach der Gleichung (1) auf die Schmieröle, so findet man, daß sie ein Viskositätsverhalten aufweisen, daß dem von Phenol und Nitrobenzol entspricht, wie man aus der Fig. 2 ersehen kann.

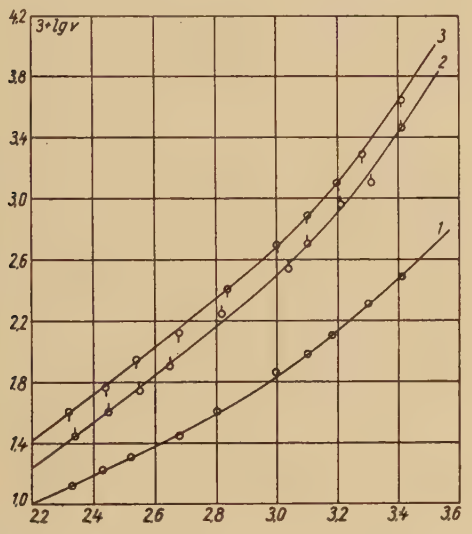


Fig. 2. Viskositäten der Öle 1 ○, 2 ♂ und 3 ♀.

Man ersieht aber auch aus dem Kurvenverlauf, daß die Schmieröle mehr dem Nitrobenzol ähneln als dem Phenol, denn bei hohen Temperaturen gehen die Kurven in Gerade über. Dies Verhalten läßt den Schluß zu, daß die Schmieröle assoziiert sind. Wie nun diese Assoziate beschaffen sind, ist nicht zu sagen. Vielleicht sind es mehrfach ringsubstituierte Körper, die, wie aus den Versuchen von Landa und Czech[3]) und Mikeska[4]) hervorgeht, ebenfalls Assoziationserscheinungen zeigen. Die Annahme, daß es sich bei den Schmierölen um Substanzen handelt, die Assoziationserscheinungen aufweisen, ist um so mehr berechtigt, als sie durch andere Experimente gestützt wird. Das mittlere Molekulargewicht der Schmieröle zeigt nach der Gefrierpunktserniedrigung einen Gang mit der Konzentration in der Weise, daß bei höherer Konzentration das Molekulargewicht ansteigt. Das Lambert-Beer'sche Gesetz gilt nicht bei Schmierölen, wie eigene Versuche und Versuche von Koetschau[5]) zeigen. Anderseits ist auch das Viskositätstemperaturverhalten der Schmieröle nicht durch die Tatsache bedingt, daß es sich um ein Gemisch sehr zahlreicher Substanzen handelt, denn ein Hartparaffin, das sicher auch eine sehr komplexe Zusammensetzung besitzt, gehorcht der Gleichung (1).

Aus der Untersuchung von mehr als 100 Schmierölen der verschiedensten Herkunft geht hervor, daß sie alle den Kurvenverlauf aufweisen, wie die in dieser Arbeit angeführten Öle. Es muß nun ein Zusammenhang gefunden werden zwischen dem Schmierverhalten und der den Schmierölen als spezifisch eigenen Assoziation, denn ein Hartparaffin besitzt keine Schmiereigenschaften, obwohl es auch ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen ist wie das Schmieröl. Wenn ein Stoff schmieren soll, so muß er auf dem zu schmierenden Medium eine festhaftende Schicht bilden können, die den Druck, der auf sie ausgeübt wird, aushält, ohne durchgedrückt zu werden. Man kann nun folgende Annahme machen: Die festhaftende Schicht, der Schmierfilm, wird durch die Dissoziationsprodukte der Schmieröle gebildet, die mit ihren „Restvalenzen" eine Adsorptionsverbindung mit der Oberfläche eingehen.

Macht man diese Voraussetzung, daß also die Dissoziationsprodukte für die Schmierwirkung eines Öles von ausschlaggebender Bedeutung sind, so können einige Eigenschaften der Schmieröle von einem einheitlichen Gesichtspunkt aus erklärt werden. Bei hohen Drucken bricht der Schmierfilm zusammen, so daß keine Schmierwirkung mehr auftritt. Dies läßt sich dadurch erklären, daß durch den hohen Druck das Gleichgewicht nach der Seite der Assoziation verschoben wird und dadurch die Dissoziationsprodukte, die den Schmierfilm aufbauen, nicht mehr vorhanden sind[6]). Bei tiefen Temperaturen tritt trotz hoher Viskosität keine Schmierwirkung auf, da auch hier die Dissoziationsprodukte fehlen. Die durch Druckerhöhung sehr gesteigerte Viskosität eines Schmieröles wird dadurch hervorgerufen, daß

[2]) Diese Überlegungen beziehen sich natürlich auch auf das Verhältnis zwischen Doppel- und Mehrfachmolekülen bei tiefer Temperatur.

[3]) Landa und Czech, Coll. Czech. Chem. Comm. **6**, 423 (1934).

[4]) Mikeska, Ind. Engng. Chem. **28**, 970 (1936).

[5]) R. Koetschau, Öl u. Kohle **11**, 719 (1935).

[6]) Über die Vorgänge in Getrieben, vgl. R. Linke, Kraftstoff **17**, 213 (1914).

durch den Druck die Assoziation gefördert wird, wodurch das Öl eine Zusammensetzung erreicht, die es sonst erst bei niedriger Temperatur erreichen würde. Eine niedrige Temperatur bedingt aber ein Ansteigen der Viskosität. Die Eigenschaften eines Schmieröles werden dadurch bedingt, ob seine Dissoziationsprodukte mit der zu schmierenden Oberfläche „reagieren" oder nicht. Bei den natürlichen Schmierölen ohne besondere Zusätze wird man wohl annehmen können, daß neben den Verunreinigungen der Kohlenwasserstoffe, wie Schwefelverbindungen und anderen, die Produkte der thermischen Dissoziation die Hauptrolle bei der Bildung des Schmierfilms spielen. Es wird dann die Adsorptionswärme eine ausschlaggebende Rolle für die Beständigkeit des Schmierfilms und seiner Eigenschaften spielen, so daß wir für die Brauchbarkeit eines Schmieröles mit zwei Faktoren zu rechnen haben. Erstens mit der Möglichkeit, thermisch zu dissoziieren, und zweitens mit der „Reaktionsfähigkeit" mit der zu schmierenden Oberfläche. Die erste Bedingung kann aus dem Viskositätstemperaturverhalten eines Öles erschlossen werden, für die zweite jedoch fehlen experimentelle Daten. Es ist also, wie aus dem Auftreten von zwei Forderungen zu ersehen ist, aus der Viskosität allein nicht auf die Güte eines Schmieröles zu schließen. Die stetig steigenden Forderungen an die Güte des Schmierfilms haben dazu geführt, an Stelle der mehr physikalisch bedingten Adsorption der thermischen Dissoziationsprodukte die chemisch bedingte Reaktion von Fettsäuren oder fetten Ölen, wie Rizinusöl und anderen, zu setzen, d. h. die Öle zu fetten. Dabei ersetzt man die Adsorptionswärme durch die Reaktionswärme, die natürlich größer ist. Zu bemerken ist hierbei aber, daß es sich nur um eine topochemische Reaktion handelt, da die fetten Öle nicht mit dem Metall unter Auflösen reagieren. Neben diesen Versuchen, die Öle zu verbessern, stehen die Bestrebungen, durch den Zusatz polarer Stoffe die Schmierwirkung ebenfalls zu erhöhen. Hierbei wird die Bildung des Schmierfilms durch die polaren Gruppen bewirkt.

Ein besonderer Vorgang bei der Abkühlung der Schmieröle ist die stetig zunehmende Viskosität bis zum glasartigen Erstarren, dem Stocken der Schmieröle. Hierin liegt eine bemerkenswerte Analogie zum Verhalten der Gläser. Auch die Gläser zeigen beim Auftragen ihrer Viskosität nach der Gleichung (1) dasselbe Verhalten wie assoziierte Substanzen, nur mit dem Unterschied, daß die Kurven nicht wie bei den Schmierölen in Gerade einmünden. Man hat nun verschiedentlich geäußert, daß das Glas ein Kolloid sei, und könnte nun auch denselben Schluß für die Schmieröle ziehen. Dies scheint aber nach den Versuchen von Wo. Ostwald[7]) wenigstens bei höheren Temperaturen nicht berechtigt zu sein, da eine beim Vorliegen eines Kolloides vorhandene Strukturviskosität nicht beobachtet werden konnte. Diese konnte nur an Voltolölen nachgewiesen werden. Es ist überhaupt sehr schwer, den Übergang zwischen Mehrfachmolekül, kolloid und ungeordnet und kolloid scharf zu fassen, da bei den hohen Viskositäten der Stocktemperatur eine Kristallisationsbehinderung auftritt, die ein geordnetes Zusammentreten der Moleküle zu Kristallen verhindert. Dazu tritt noch die Größe der Moleküle, die natürlich ebenfalls beim Einbau in ein Gitter hindernd wirkt. Verzweigungen werden einen ähnlichen Einfluß haben. Es wird sehr schwierig sein, experimentell eine bündige Antwort auf diese Frage zu erhalten, da bei den natürlichen Ölen die Paraffinausscheidung immer mehr oder weniger störend wirken wird. Die Paraffinkristalle werden entweder infolge der Wachstumsbehinderung durch die tiefe Temperatur als disperse Phase vorliegen oder ein Netz bilden, in dem sich das Öl fängt, so daß wirklich paraffinfreie Öle untersucht werden müßten, wenn man das kolloide Verhalten der Öle prüfen will.

Zusammenfassung.

Es wird aus dem Viskositätstemperaturverhalten der Schmieröle geschlossen, daß sie Assoziate enthalten, die thermisch dissoziieren. Die hieraus fließenden Folgerungen für den Schmiervorgang werden besprochen.

[7]) Wo. Ostwald und A. Föhre, Kolloid-Z. **45**, 166 (1928).

Aus dem Deutschen Forschungsinstitut für Textilindustrie in Dresden (Direktor: Prof. Dr.-Ing. W. Schramek).

Über den Einfluß des Polymerisationsgrades auf die mechanischen Eigenschaften von Regeneratfasern.

Von H. Schwarz und H. A. Wannow (Dresden).

(Eingegangen am 12. August 1941)

Es ist das Verdienst von H. Staudinger, einfache Beziehungen zwischen Viskosität und Molekulargewicht polymerhomologer Großmoleküle aufgestellt und damit die Frage nach den Zusammenhängen zwischen dem Molekulargewicht und den physikalischen Eigenschaften hochpolymerer Stoffe in den Vordergrund der Betrachtung gerückt zu haben. So weisen Zellulosen verschiedenen Polymerisationsgrades große Unterschiede in ihrem Verhalten auf; man kann beispielsweise aus Zellulose mit einem Polymerisationsgrad unter 100 keine brauchbaren Regeneratfäden spinnen, und bei noch kleineren Molekulargewichten verliert sie ihre film- und fadenbildenden Eigenschaften. Native Zellulose, wie z. B. Baumwolle hat nach Staudinger einen Polymerisationsgrad von über 3000, und es ist naheliegend, die guten Eigenschaften der Baumwolle, ihre hohe Reißfestigkeit im nassen und trockenen Zustand, ihre hohe Knickbruchfestigkeit, die geringe Quellbarkeit in Alkalien und andere Eigenschaften mehr, nicht auf die Biostruktur, sondern auf diesen hohen Polymerisationsgrad zurückzuführen. Tatsächlich konnten Staudinger[1]) und Mitarbeiter zeigen, daß zwischen dem Durchschnittspolymerisationsgrad (DP.) und den mechanischen Daten von Baumwollen, die durch Säurebehandlung abgebaut wurden, Zusammenhänge bestehen. Die Festigkeiten verschlechtern sich beim Abbau von DP. = 3000 bis DP. = 700 nur unwesentlich; erst unterhalb von DP. = 700 wird eine starke Festigkeitsabnahme beobachtet. Aus diesen Beobachtungen folgert Staudinger, daß das Bestreben der Kunstfaserindustrie dahin gehen müßte, den Polymerisationsgrad der erzeugten Fasern auf etwa 700 zu erhöhen. Bei einer weiteren Steigerung des Polymerisationsgrades über 700 sei keine wesentliche Verbesserung der Fasern mehr zu erwarten, dagegen wird die Viskosität der Spinnlösungen so groß, daß ein Verspinnen bei geeigneter Zellulosekonzentration nicht mehr möglich ist.

[1]) H. Staudinger und F. Reinecke, Kunstseide u. Zellwolle **21**, 280 (1939); H. Staudinger und J. Jurisch, Zellwolle, Kunstseide, Seide **44**, 377 (1939); H. Staudinger, M. Sorkin und E. Franz, Melliands Textilber. **18**, 681 (1937).

Die Zusammenhänge zwischen den Eigenschaften der Kunstfasern und dem Polymerisationsgrad sind, worauf Staudinger hinweist, komplizierter als bei den natürlichen Fasern, da andere Faktoren, wie sie besonders bei der Fadenbildung auftreten, von großem Einfluß auf die Eigenschaften der Regeneratfaser sein können und nicht außer acht gelassen werden dürfen.

Die Nachprüfung dieser allgemeinen Angaben ist bisher aber erschwert gewesen, da bei den zur Verfügung stehenden Handelsmarken zuverlässige Mitteilungen über die Herstellungsmethode kaum zu erhalten waren. Unsere eigene Versuchsanlage ermöglichte es jedoch, die Bedingungen der Faserherstellung so zu wählen, daß bei genauer Kenntnis des Spinnverfahrens ein klares Bild vom Einfluß des Polymerisationsgrades auf die Reißfestigkeit der Fasern erhalten werden konnte.

Die Herstellung der Fasern geschah nach dem Kunstseideverfahren. Gesponnen wurde aus einer 36-Lochdüse in ein Fällbad folgender Zusammensetzung: 12,5 Proz. H_2SO_4, 22 Proz. Na_2SO_4, 1,5 Proz. $ZnSO_4$. Die Temperatur des Bades betrug 55° C. Eintauchtiefe der Düse: 25 cm.

Als Ausgangsmaterial wurde ein Fichtenzellstoff mit einem Durchschnittspolymerisationsgrad von 940 und einer α-Zahl von 81 Proz. verwendet.

Getaucht wurde mit 18proz. NaOH unter üblichen Bedingungen und mit 35 Proz. CS_2, bezogen auf reine Zellulose, xanthogeniert.

Die Bestimmungen des Durchschnittpolymerisationsgrades DP. wurden in Cuoxam mit einem Gehalt an Cu: = 13 g/Liter und NH_3 = 200 g/Liter durchgeführt. Der Zutritt von Luft wurde sorgfältig vermieden, wobei als inertes Gas Reinstickstoff der Firma Osram benutzt wurde, der nach Angaben der Firma weniger als $^1/_{10000}$ Proz. O_2 enthält. Die Viskositätsmessungen wurden in von Staudinger modifizierten Kapillarviskosimetern nach Ostwald vorgenommen, mit Durchflußzeiten für das Lösungsmittel von 110 bis 130 sec. Die Berechnung der Polymerisationsgrade wurde nach der Staudinger'schen Beziehung:

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = Km \cdot P$$

durchgeführt, wobei η_{sp} die spezifische Viskosität, c die Konzentration in g/Liter, P den Polymerisationsgrad und Km eine Konstante für Zellulose in Cuoxam $= 5 \cdot 10^{-4}$ bedeuten. Die Einwaagen der Kunstfasern wurden so gewählt, daß η_{sp} einen Wert zwischen 0,10 und 0,15 annimmt, denn bis $\eta_{sp} = 0{,}15$ besteht eine annähernd lineare Beziehung zwischen η_{sp} und c. Unterhalb von $\eta_{sp} = 0{,}10$ fallen dagegen die Meßfehler zu stark ins Gewicht. Die Reißfestigkeiten wurden bei 65 Proz. rel. Luftfeuchtigkeit und 20° C mit Hilfe des Deforden-Apparates bestimmt.

Bevor wir auf den Einfluß des Polymerisationsgrades auf die mechanischen Eigenschaften eingehen, muß zunächst festgestellt werden, in welchem Grade der DP. der Faser durch den Herstellungsprozeß beeinflußt wird. Dieser Einfluß äußert sich bekanntlich in einem Abbau des Zellulosemoleküls, wobei eine Spaltung der Sauerstoffbrücken als auch eine Ringsprengung eintreten kann.

Der stärkste Abbau des Zellulosemoleküls tritt bei der Herstellung des Zellstoffes aus dem Holz ein, wobei der Polymerisationsgrad von 3000 auf etwa 1000 fällt. Bei der Reife der Natronzellulose, der sogenannten Vorreife, wird der Polymerisationsgrad absichtlich so weit erniedrigt, bis sich gut verspinnbare und homogene Viskosen herstellen lassen. Der Abbau während der Vorreife ist eine Funktion der Temperatur, der Laugenkonzentration und der Zeit. Bei unseren Versuchsbedingungen wurden Temperatur und Laugenkonzentration konstant gehalten. Bei der graphischen Darstellung, die den Zusammenhang zwischen Reifezeit und Abbaugrad veranschaulicht, erhält man Kurven, die im Gebiet der kurzen Reifezeiten und hohen Polymerisationsgrade steil abfallen, was auch schon von Lottermoser und Wultsch[2]) festgestellt worden ist (siehe weiter unten). Ein weiterer Abbau findet bei der Xanthogenierung und Dispergierung des Xanthates statt, der wohl besonders durch die dabei auftretende Reaktionswärme hervorgerufen wird und selbstverständlich auch von dem DP. der Alkalizellulose abhängig ist. Wie die eigenen Versuchsergebnisse in der Tabelle I zeigen, ist der Abbau um so stärker, je größer der DP. der zur Xanthogenierung verwandten Alkalizellulose ist.

Beträgt der Polymerisationsgrad der Alkalizellulose 500, so wird bei unseren Xanthogenierungsbedingungen ein Abbau von 80—100 beobachtet, bei 400 beträgt der Abbau 30, während

[2]) A. Lottermoser und F. Wultsch, Kolloid-Z. 83, 180 (1938).

Tabelle I. Abbau der Zellulose bei der Xanthogenierung.

DP. der Alkalizellulose	DP. des Regenerats nach Xanthogenieren und Lösen	Abbau in Proz.
586	490	16
509	417	18
500	400	20
413	380	8
305	295	3

beim Polymerisationsgrad 300 nur eine Erniedrigung um 10 eintritt. Den Abbau der Zellulose im Verlauf der Herstellung der Regeneratfaser veranschaulicht Fig. 1. Nur während der Vorreife und der Xanthogenierung wird der Polymerisationsgrad stark herabgesetzt, während die Nachreife der Viskose einen sehr geringen Einfluß ausübt, was sich mit der Beobachtung von Lottermoser und Wultsch (loc. cit.) deckt. Die genannten Verfasser geben dafür die plausible Erklärung, daß der Angriff des Sauerstoffes auf die Zellulose in der dichten Viskose bei der geringeren Alkalikonzentration viel schwächer sein muß als bei der lockeren Alkalizellulose.

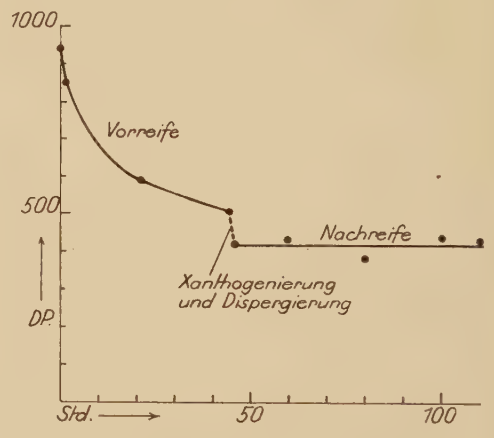


Fig. 1. Der Abbau der Zellulose im Verlauf der Herstellung der Regeneratfaser.

Wie schon eingangs erwähnt wurde, bestehen zwischen dem Polymerisationsgrad und der Festigkeit Beziehungen, und zwar nimmt die Reißfestigkeit von Baumwollfasern, die mit Säuren geschädigt worden sind, mit fallendem DP. ab. Es soll nun an Hand unseres Zahlenmaterials in Tabelle II und III versucht werden, den Einfluß des Durchschnittspolymerisationsgrades auf die mechanischen Eigenschaften der Zelluloseregeneratfasern nachzuprüfen. Wir kommen dabei zu folgendem Ergebnis:

Tabelle II. Abhängigkeit der Reißfestigkeit der Regeneratfaser von Polymerisationsgrad und Hottenrothzahl.

Versuch Nr.	Hottenroth-zahl	16	15	14	13	12	11	10	9	8	7	6	5	4	3	2
	Reifezeit der Alkalizellulose: 20 Stunden.															
1	g/den								1,9			1,4				
	DP.								485			495				
2	g/den							1,75					1,55			
	DP.							490					475			
3	g/den								1,9							
	DP.								475							
4	g/den						1,6									
	DP.						470									
	Reifezeit der Alkalizellulose: 45 Stunden.															
5	g/den	2,0				2,45		2,5			1,75		1,70	1,4	1,4	
	DP.	430														
6	g/den				2,6		2,5					1,95		1,45		1,5
	DP.															420
7	g/den		2,2		2,35		2,45		2,4							
	DP.								425							
8	g/den					2,4	2,6		2,2		2,2	1,9				
	DP.											435				
	Reifezeit der Alkalizellulose: 68 Stunden.															
9	g/den					2,15				2,05					1,3	
	DP.					375				370					370	
10	g/den										1,9					
	DP.										360					
11	g/den						1,9			2,0	1,8		1,6			1,4
	DP.						360									
12	g/den						2,0					1,7		1,8		
	DP.						340					350		370		
13	g/den		1,9				1,9				1,7		1,5	1,4		
	DP.		365								360					
14	g/den									1,6		1,45		1,4	1,35	
	DP.															
	Reifezeit der Alkalizellulose: 120 Stunden.															
15	g/den												1,3			1,6
	DP.															290
16	g/den						2,0			2,0			1,5			1,4
	DP.															290
17	g/den			2,1			2,0			1,7	1,5					
	DP.			280												
18	g/den		1,9			2,0		1,9	1,7				1,5			1,4
	DP.					290										
19	g/den			2,0				1,9	1,7		1,5	1,5	1,4	1,3		1,3
	DP.			295												300

Tabelle III. Die maximale Reißfestigkeit in Abhängigkeit von dem Polymerisationsgrad.

Vorreife in Stunden	DP.	g/den*)
20	482	1,90
45	426	2,60
68	365	2,00
120	300	2,00

*) Graphisch ermittelte Werte.

Aus Viskosen, die aus 20 Stunden gereiften Alkalizellulosen hergestellt sind, werden Fasern von hohem DP. = 482 (470—500) erhalten, ihre Festigkeit ist gering (maximal 1,90 g/den). Bei Anwendung längerer Reifezeiten steigen die Festigkeiten an, fallen aber bei weiter ausgedehnten Reifezeiten wieder ab. Es bedarf jedoch weiterer Nachprüfung, ob die Herabsetzung des Polymerisationsgrades unter eine gewisse Grenze

nicht auch wieder zu Fasern besserer Reißfestigkeit führt. Die tatsächliche Beobachtung ist die, daß bei den hier vorliegenden Versuchen mit 120 Stunden Reife der Spinnprozeß wesentlich glatter und gleichmäßiger verläuft als bei kürzeren Reifezeiten, und es wäre dann eine Erklärung für die Erhaltung der Festigkeitseigenschaften bei weitgetriebenem Zelluloseabbau aus dem Aggregationszustand in umgekehrter Weise zu geben, wie für das Absinken der Festigkeiten trotz erhöhtem Durchschnittspolymerisationsgrad. Dies geht aus folgendem hervor:

Wird, wie oben erwähnt wurde, in dem Bestreben, den Polymerisationsgrad der Spinnlösung zu erhöhen, die Reifezeit der Alkalizellulose immer weiter abgekürzt, so kann vielfach beobachtet werden, daß die Viskositäten der erhaltenen Spinnlösungen in einem Maß ansteigen, das nicht der Zunahme des Polymerisationsgrades zu entsprechen scheint. So beträgt die Viskosität einer 20 Stunden gereiften Viskose durchschnittlich 30—40000 cp, dagegen bei 120 Stunden etwa 2000 cp. Außerdem wird der Zustand der erhaltenen Viskose sichtlich so verändert, daß die bei geringeren Polymerisationsgraden glatte Zellulosedispersion von einer bestimmten Grenze an ein grießliches Aussehen — besonders im Spinnfaden — erhält. Dabei nehmen die Filtrationsschwierigkeiten beträchtlich zu, was bei dem normalen Kunstseidespinnverfahren schließlich zum Durchdrücken der Düsenfilter und allmählichem Zusetzen der Düsen führt.

Untersucht man eine derartige Viskose nach dem von E. Kühnel[3]) angegebenen Verfahren, so muß man die Feststellung machen, daß die Viskose trotz Verdünnens mit 5 Proz. NaOH kaum filtrierbar ist. Es wurde deshalb von W. Schramek und H. Schwarz[4]) die Untersuchungsmethode dahin abgeändert, daß nach erfolgter Verdünnung der Viskose mit dest. Wasser im Verhältnis 1:9 an Stelle der langwierigen Filtration ein Zentrifugieren trat. Das hierbei erhaltene Sediment zeigte bei mikroskopischer Untersuchung Quell- und Auflösungsformen der Tracheidenfaser in den verschiedensten Stadien. Diese nicht in Lösung gegangenen Faserbruchstücke des Ausgangsmaterials finden sich beim Verspinnen dieser Viskose als Einschlüsse in den daraus hergestellten Kunstfasern wieder, Fig. 2[5]).

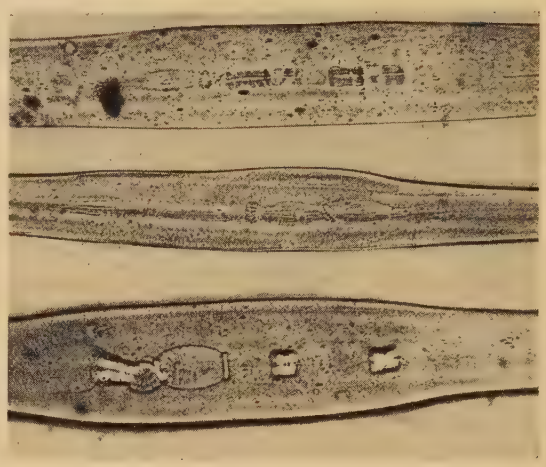


Fig. 2. Faserbruchstücke in Zellwollfasern.

Parallel mit der Vergröberung dieser Faserbruchstücke vollzieht sich dann, trotz Erhöhung des Polymerisationsgrades der Spinnlösung, das Absinken der mechanischen Eigenschaften.

Die hier erwähnte Viskoseanalyse gab uns auch die Möglichkeit, festzustellen, daß die Veränderungen der Dispersion der Zellulose in der erwähnten Weise nicht sprunghaft auftritt, sondern daß ein stetiger Übergang je nach Umfang der Alkalireife von grobdisperser Zelluloseaufteilung bis zur submikroskopischen Dispersion vorhanden ist.

Die Festigkeitseigenschaften der aus den Spinnlösungen erhaltenen Fasern sinken aber nicht sofort mit dem Beginn des Auftretens mikroskopisch feststellbarer Zellulosebruchstücke, sondern die Verschlechterung der Festigkeitseigenschaften tritt erst von dem Augenblick an ein, in dem die mikroskopisch festgestellten Teilchen eine gewisse Größe überschreiten. Fig. 3 stellt das Sediment einer Zellulosesuspension dar, die sich zwar noch gut verspinnen läßt, aber bereits verminderte Festigkeitswerte ergibt.

Fig. 4 dagegen zeigt das Sediment aus einer Zelluloselösung, die bei beträchtlicher Menge der gezeigten mikroskopischen Teilchen noch vollwertige Festigkeitseigenschaften zeigt. Daraus geht erstens hervor, daß die Zelluloseaufteilung in Abhängigkeit von der Reifezeit sich vom grobdispersen Zustand in kontinuierlichem Übergang immer mehr einer Aufteilung in submikroskopische Aggregate und schließlich der Aufteilung in einzelne Moleküle nähert. Zweitens ist aus dem vorliegenden Material zu folgern, daß diese Verschiedenartigkeit der Aufteilung von ausschlaggebendem Einfluß auf die mechanischen Eigenschaften der Fasern ist. Es wäre auf diese Weise

[3]) E. Kühnel, Kunstseide u. Zellwolle **21**, 369, 394 (1939).

[4]) W. Schramek und H. Schwarz, Mitteilungen des Deutschen Forschungsinstituts für Textilindustrie in Dresden **3**, 41 (1941).

[5]) Vgl. W. Schramek, Cellulosechemie **19**, 5 (1941).

das Absinken der Festigkeitseigenschaften trotz Erhöhung des Polymerisationsgrades infolge ungenügender Dispergierung zu erklären, aber auch folgerichtig mindestens die Erhaltung der Festigkeiten trotz weit getriebener Dispersion. Wenn man — wie wiederholt bewiesen werden konnte — beim Spinnvorgang eine Rekristallisation der in der Lösung befindlichen Zelluloseteilchen annimmt, so wäre es verständlich, daß diese Rekristallisation zu einem besseren Faserverband dann führt, wenn die Faserbruchstücke (Fibrillenteilchen oder Kristallit-Trümmer) möglichst klein sind. Es wurde schon bei anderen Verfahren und Untersuchungen beobachtet, daß eine gewisse minimale Dispersion der Zellulosemasse vorhanden sein muß, um einen brauchbaren Spinnfaden zu erzielen. Es soll hier nicht näher darauf eingegangen werden, da es einer späteren Veröffentlichung vorbehalten bleibt, diese Frage eingehend zu besprechen.

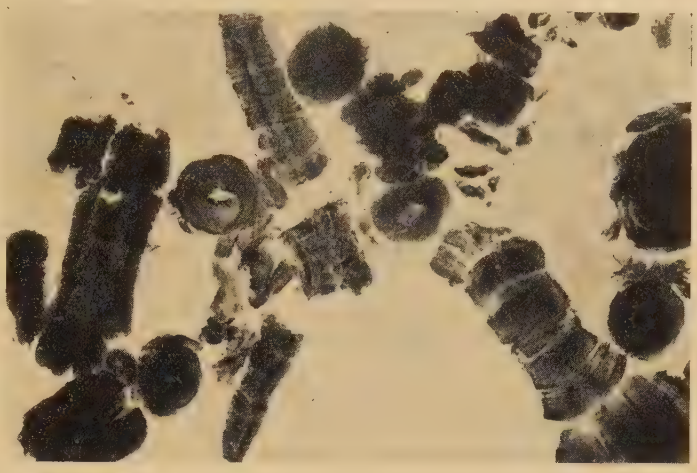


Fig. 3. Grobe Faserbruchstücke, welche die mechanischen Eigenschaften der Regeneratfasern verschlechtern.

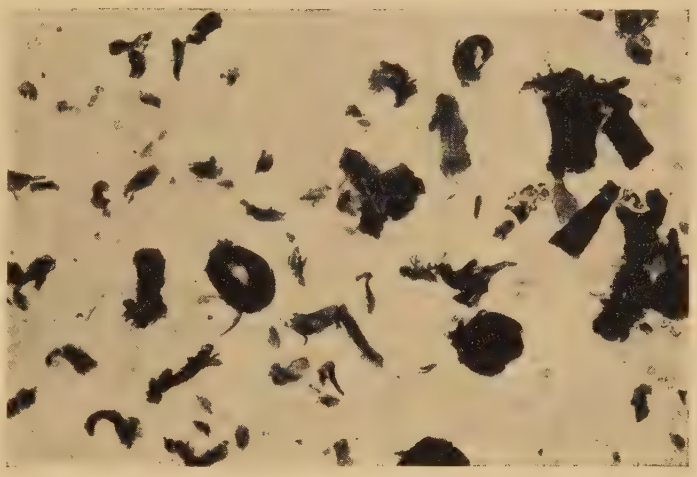


Fig. 4. Feine Faserbruchstücke, welche die mechanischen Eigenschaften der Regeneratfasern nicht verschlechtern.

Der eigenartige Verlauf der Festigkeiten der Spinnfäden, die in der hier vorliegenden Versuchsreihe erhalten wurden, wäre nach dieser Schilderung auf die Überlagerung zweier verschiedenartig verlaufender Kurvenzüge zurückzuführen. Es sind dies die Kurvenzüge des Einflusses des Polymerisationsgrades, der bekannt ist, und des Einflusses der Aggregationsart der Zellulose, der unbekannt ist, aber möglicherweise einen S-förmigen Verlauf hat, und zwar in dem Sinne, daß eine weitgetriebene Dispergierung die Rekristallisation bei der Fadenbildung stark begünstigt, während erst sehr grobe Faserbruchstücke sich merkbar ungünstig auswirken, so daß der günstige Einfluß der Erhöhung des Polymerisationsgrades nicht nur aufgehoben wird, sondern das beobachtete Absinken der Festigkeiten auftritt. Daraus ist zu folgern, daß bei einem gegebenen Rohmaterial (Zellstoff) die Erhöhung des Polymerisationsgrades der Spinnlösung keinesfalls ins uferlose getrieben werden darf. Wenn auch ein hoher DP. für die Gebrauchstüchtigkeit der Regeneratfasern eine sehr wertvolle Reserve darstellt, der sie vor schnellem Verlust der wertvollen technologischen Eigenschaften durch Wäsche und Bleiche schützt, so muß doch die Forderung nach möglichst hohen textilen Eigenschaften erhalten bleiben, da auch in ihnen die Gewähr für einen hohen Gebrauchswert des Fasermaterials liegt. Ein sorgfältiges Abwägen beider Komponenten, unterstützt durch praktische Versuche, erscheint dringend erforderlich.

Zusammenfassung.

Es werden die Reißfestigkeiten der aus 20, 45, 67 und 120 Stunden gereiften Alkalizellulosen hergestellten Fäden miteinander verglichen, und es wird gezeigt, daß das Festigkeitsoptimum bei mittleren Reifezeiten erhalten wird. Es werden die Ursachen der schlechten textilen Eigenschaften der aus kurz gereiften Alkalizellulosen mit

hohem DP. hergestellten Regeneratfasern besprochen.

* * *

Die Verfasser danken Herrn Professor Dr. W. Schramek für seine Hilfe bei der Durchführung dieser Arbeit. Desgleichen danken die Verfasser der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Bereitstellung von Apparaten und die Forschungsbeihilfe.

Aus dem Universitäts-Institut für angewandte Optik, Jena.

Zu den Vorgängen bei der Solarisation und der Reifungskeim-Anätzung.

Von Lüppo-Cramer (Jena). (Eingegangen am 9. Juli 1941)

In vorhergehenden Arbeiten[1]) wurde gezeigt, daß der Solarisationsvorgang beim chemisch entkeimten Bromsilber insofern in ganz analoger Weise wie vor der Entkeimung verläuft, als die Bildumkehrung hier nach Zuführung von praktisch der gleichen Lichtmenge einsetzt wie auf den nicht entkeimten Ausgangsschichten. Auch die andern charakteristischen Reaktionen der solarisierten Schichten, wie ihr Verhalten gegen Halogenabsorbentien und gegen Keimbloßlegungsmittel zeigen in dieser Beziehung eine vollkommene Übereinstimmung zwischen den ursprünglichen und den entkeimten Platten, so daß man die entscheidende Ursache des Eintrittes der Solarisation wohl weniger in den äußeren als in den inneren Kornanteilen suchen muß. Damit enthüllt sich auch das äußerlich recht abweichende Verhalten der normalen Solarisation des gereiften Bromsilbers gegenüber den klarer liegenden Verhältnissen beim Jodsilber, beim Quecksilberjodid wie auch beim vorher desensibilisierten Bromsilber, Fälle, in denen es nicht schon von vornherein zu so großen, die Verhältnisse komplizierenden Schwärzungen kommt wie bei der normalen Bromsilberumkehrung. Schließlich darf hier auch noch daran erinnert werden, daß die Bildumkehrung auf den entkeimten Bromsilberplatten sich auch insofern ganz verhält wie die genannten Sonderfälle, als auch hier die Ausbleichbilder dann weiter reichen, wenn man eine diffuse Nachbelichtung auf die skalenmäßig vorbelichtete Platte folgen läßt[2]).

Überlegt man nun, auf welche Endursache es zurückzuführen ist, daß, um beim einfachsten Beispiele zu bleiben, die entkeimten Bromsilberplatten schon nach Erreichung eines noch recht tief liegenden Schwärzungsmaximums den Solarisationsast ausbilden, so liegt dieser Tatsache offenbar das allgemein gültige Gesetz zugrunde, daß die Photohaloide im engeren Sinne, d. h. die von Außenkeimen chemisch befreiten Adsorptionsverbindungen von Halogensilber und Silber viel schwerer reduzierbar sind als ein vergleichbares Halogensilber, wenn dieses auch verhältnismäßig nur schwach von außen bekeimt war[3]). Da es nun keinen grundsätzlichen Unterschied ausmacht, ob es sich hierbei um durch Belichtung entstandenes oder um synthetisch gewonnenes Photobromid handelt, so kann das ja nur bei der Belichtung natürlich auch stets mit entstehende Brom als solches nicht direkt entscheidend für die schwere Reduzierbarkeit des solarisiert belichteten Bromsilbers sein, es muß vielmehr auch hier eine intermediär durch Regression neu gebildete Sperrschicht von Halogensilber an der entkeimten Kornoberfläche als das Entwicklungshindernis angesehen werden. Da der Solarisationsvorgang aber auch bei physikalischer Entwicklung nicht wesentlich anders verläuft als bei chemischer, so kann man hier allgemein von einer kornoberflächlichen „Keimvergiftung" im Sinne von G. Bredig (d. h. Bedeckung wirksamer Oberflächen bei der Katalyse) sprechen. Erst wenn die Innenkeime durch Keimbloßlegungsmittel ihre auslösende Wirkung wieder erlangen, wird jene Keimeinhüllung wieder aufgehoben, ein Vorgang, der bei längerer Einwirkungsdauer des chemischen Entwicklers bekanntlich schon durch das bromsilberlösende Sulfit erfolgen kann[4]).

Durch die Behandlung solarisiert belichteter Platten mit starken Oxydationsmitteln, wie Salpetersäure, Persulfat und Chromsäuremischung,

---

[1]) Lüppo-Cramer, Kinotechnik **11**, 285 (1929); später auch Z. wiss. Photogr., Photophysik Photochem. **34**, 301 (1935); Photogr. Korresp. **77**, 7 (1941).

[2]) Lüppo-Cramer, Photogr. Korresp. **77**, 7 (1941).

[3]) Lüppo-Cramer, Grundlagen der photogr. Negativverf. [Eders Handb. Bd. II, 1 (Halle 1927), 218 u. f.].

[4]) Vgl. Lüppo-Cramer, Photogr. Ind. **1937**, 899.

erreicht man bekanntlich einen Umschlag in das normale latente Bild[5]). Nach den Untersuchungen des Verfassers[6]) tritt hierbei (bei normaler Ausentwicklung) aber durchaus nicht, wie man wohl vorher behauptet hatte und auch später noch aufrecht erhielt, offenbar ohne die Vorgänge richtig zu beobachten[7]), eine Umwandlung der „schwer entwickelbaren Substanz des solarisierten Bildes in eine leichter reduzierbare" ein. Vielmehr werden die solarisierten Körner nach der Behandlung mit Chromsäure sogar noch viel schwerer entwickelbar als zuvor. Das Zustandekommen eines wieder „normalen" Bildes beruht lediglich darauf, daß die schwächer belichteten Bildteile, die den „Grund" des solarisierten Bildes lieferten, noch viel stärker zurückgehalten werden als die stark belichteten Teile der Schicht. Da bei der Anwendung der gewöhnlichen Entwickler mit ihrem Gehalt an bromsilberlösendem Sulfit Komplikationen durch Keimbloßlegung eintreten können, habe ich später[8]) die Reaktion auch unter Benutzung des Eisenentwicklers wiederholt und dabei gefunden, daß in diesem Falle die durch die Behandlung solarisierter Schichten mit Oxydationsmitteln eintretende Zerstörung aller kornoberflächlichen Silberkeime die Entwickelbarkeit praktisch überhaupt ganz aufhebt.

Versuche über die Chromsäurereaktion auf solarisierte Platten wurden auch von H. Arens[9]) ausgeführt und bei Anwendung genügend konzentrierter Chromsäurelösung die früheren Ergebnisse bestätigt. Gleichzeitig wurde aber von diesem Forscher beobachtet, daß bei Verwendung verdünnterer Chromsäurelösungen auch ein Stadium eintreten kann, in dem die Entwickelbarkeit des Solarisationsbildes erhöht wird. Arens erklärte diesen seinen Befund durch ein „aufrauhendes Anätzen" des Keimsilbers, also in derselben Weise, wie ich die Verschleierung durch Säuren usw. als „Schleierkeim-Anätzung", die Vorstufe der Keimzerstörung, auffasse[10]). In einer kurzen Bezugnahme auf diese Verhältnisse[11]) erwähnte ich bereits eigene Beobachtungen, die ich inzwischen in zahlreichen Fällen wieder bestätigt fand. Befreit man gewisse Bromsilberplatten von ihren Reifungskeimen und belichtet sie dann normal neben den ursprünglichen Platten, so erscheint oft auf den entsilberten Platten im ersten Anfangsstadium der Entwicklung das Bild ganz bedeutend eher als auf der Kontrollplatte, von der es dann aber bald bei weitem überholt wird. Eine größere Serie von Vergleichen der Schwärzungskurven verschiedenster Plattensorten des Handels vor und nach der Entkeimung im Endstadium der Entwicklung brachte ich auch vor Jahren[12]) in einer Arbeit: „Plattengradation und Reifungskeime" bei. Auch hierbei wurde in zahlreichen Fällen die raschere Anfangsentwicklung der entkeimten Platten gegenüber den unveränderten beobachtet. Bei neueren Versuchen wurde der Effekt noch dadurch besonders leicht beobachtbar gemacht, daß die Hervorrufung anstatt in der Lösung normaler Konzentration in einem aufs 5fache verdünnten M.-H.-Entwickler vorgenommen wurde. Die Unterschiede traten hier besonders kraß hervor. So hatte in einigen Fällen die entkeimte Platte innerhalb der ersten Minute bis zu 30° E.-H. Vorsprung vor der Kontrollplatte, die dann aber ihrerseits die entkeimte sehr bald einholte und bei normaler Ausentwicklung die andere um ebenso viel wie oben übertraf.

Ich bemerkte bereits an der zuletzt zitierten Stelle in meinen „Grundlagen", daß möglicherweise jene Beobachtung von Arens bei seinen Solarisationsbildern auf dieser ganz allgemein im Beginn der Hervorrufung auch nach durchaus normalen Belichtungen stattfindenden Entwicklungsbeschleunigung beruhe, die allerdings wohl auf eine ähnliche Keimanätzung zurückzuführen sei, wie man sie als Ursache der schleierbildenden Wirkung des Wasserstoffsuperoxydes, des Persulfates und der Säuren aller Art anzusehen hat. Es ist hier auch der Ort, zu erwähnen, daß eine Verschleierung der Platte, d. h. also eine Schleierkeimanätzung, unter bestimmten Bedingungen auch durch Chromsäure in bestimmten geringen Konzentrationen (0,02 bis 0,2 Proz.) in Gegenwart von KBr von mir bereits beobachtet wurde[13]).

---

[5]) J. M. Eder, Jb. f. Photogr. **1903**, 23.

[6]) Lüppo-Cramer, Grundlagen der photogr. Negativverf. (Eder's Handb. Bd. II, 1 (Halle 1927), 596 u. f.].

[7]) H. Scheffers, Z. Physik **20**, 109 (1923); vgl. hierzu Lüppo-Cramer, ebenda **1924**, 387.

[8]) Lüppo-Cramer, Photogr. Korresp. **1915**, 339.

[9]) H. Arens, Z. physik. Chem. **114**, 351 (1925).

[10]) Lüppo-Cramer, Photogr. Ind. **1914**, Nr. 10; vgl. auch spätere Untersuchungen, Camera **1924**, Nr. 1; Photogr. Ind. **1938**, 743; Grundlagen der photogr. Negativverf. [Eder's Handb. Bd. II, 1 (Halle 1927), 341].

[11]) Lüppo-Cramer, Grundlagen der photogr. Negativverf. [Eder's Handb. Bd. II, 1 (Halle 1927), 598.

[12]) Lüppo-Cramer, Camera **1927**, 39.

[13]) Lüppo-Cramer, Photogr. Ind. **1925**, Nr. 11. Mit der von A. P. H. Trivelli und anderen beobachteten verschleiernden Wirkung von Chromsäuremischung auf Platten, die mit einer ganz bestimmten, zystinhaltigen Gelatinesorte hergestellt worden waren [vgl. Lüppo-Cramer und H. Steps, Z. wiss. Photogr., Photophysik Photochem. **32**, 124 (1933)], hat diese Reaktion kaum etwas zu tun.

Als ein weiteres Seitenstück zu der anfänglichen Beschleunigung der Entwicklung durch eine Vorbehandlung der Platte mit Chromsäure ist wohl auch die nicht unerhebliche „Verstärkung des latenten Bildes" durch Wasserstoffsuperoxyd anzusehen, die zuerst vom Verf.[14]) beobachtet, und später von E. P. Wightman und R. F. Quirk[15]) ganz eingehend quantitativ untersucht wurde.

Eine, wenn auch nur geringe Verstärkung des latenten Bildes unter bestimmten Bedingungen scheint übrigens eine allgemeine Begleiterscheinung der Schleierkeim-Anätzung zu sein. So untersuchte E. P. Wightman[16]) die zuerst von Lüppo-Cramer[17]) beschriebene und auch von M. Andresen[18]) bestätigte überraschende Beobachtung, daß auch Bromwasser in stark verdünnter Lösung imstande ist, Schleier zu erzeugen, und er fand hierbei auch, daß eine Verstärkung des latenten Bildes eintrat.

Sowohl die schleierbildende Wirkung wie die unter bestimmten Bedingungen auch erfolgende anfängliche Entwicklungsbeschleunigung durch oxydierende Agenzien sind gewiß in erster Linie als eine Keimanätzung in dem mehrfach in ihren Einzelheiten von mir erörterten Sinne aufzufassen. Ich verweise hierzu aber auch noch auf eine Arbeit: „Über den Russel-Effekt"[19]), aus der hervorgeht, daß die Gegenwart von Halogenionen in den oxydierenden Lösungen, die offenbar zur Bildung von besonders leicht reduzierbaren hochdispersen Photohaloiden führt, den Schleiereffekt noch ganz bedeutend steigert. Eine außerordentlich auffallende Sensibilisierung des Jodsilbers durch Chromsäure unter ganz bestimmten Bedingungen, die ich vor einiger Zeit[20]) beschrieb, hat deshalb mit diesen Verhältnissen wohl nichts zu tun, weil es sich in diesem ganz besonders liegenden Falle offenbar um die Mitwirkung adsorbiert gebliebener überschüssiger Silberionen handelte[21]). Man kann aber vielleicht auch daran denken, daß die starke freiwillige Wiederreifung entkeimter Bromsilberplatten (ohne gleichzeitige Schleierbildung!) durch bloßes monatelanges Lagern[22]) vielleicht darauf zurückzuführen ist, daß nach der Chromsäurebehandlung auch trotz gründlichster Waschung doch Spuren von adsorbierten Silberionen zurückblieben, die während der langen Lagerung im Zusammenwirken mit der Gelatine wieder einen Zuwachs an besonders wirksamem Keimmaterial zur Folge hatten.

Wie aus der Gesamtheit der Erscheinungen bei der Beeinflussung der späteren Schwärzungsskala durch eine Vorbehandlung der Schicht mit Chromsäure hervorgeht, hat das „aufrauhende Anätzen" der Reifungskeime sowohl eine Beschleunigung der Entwicklung in ihren ersten Anfängen, wie aber auch eine beträchtliche Verringerung der Empfindlichkeit bei nachfolgender Ausentwicklung zur Folge. Das rührt daher, daß die höhere Dispersität der Keime infolge ihrer Anätzung nur im Beginne der Entwicklung von Einfluß auf deren Geschwindigkeit ist, offenbar, weil gleichzeitig mit der bloßen Anätzung stets natürlich auch schon eine teilweise Zerstörung der Reifungskeime eintritt. Diese ist aber für den weiteren Fortgang der Entwicklung von größerer Bedeutung als der bloße Auflockerungseffekt. Ganz analoge Verhältnisse wurden ja auch schon z. B. bei der Schleierkeim-Anätzung mit Wasserstoffsuperoxyd beobachtet. Man vergleiche hierzu meine Arbeit: „Zur Reifungskeim-Anätzung"[23]), in der auch densographisch die paradoxe gleichzeitige Bildung starker Schleier und die Abschwächung des latenten Bildes auf denselben Platten und durch dieselbe Lösung dargestellt wurde.

Daß die hohe Empfindlichkeit der Bromsilbergelatine zu einem großen Teil auf einer spurenweisen Reduktion des Bromsilbers während der Reifung zurückzuführen sei, vermutete bereits im Jahre 1891 J. M. Eder[24]). Lüppo-Cramer[25])

[14]) Lüppo-Cramer, Photogr. Korresp. **1915**, 135.

[15]) E. P. Wightman und R. F. Quirk, J. Franklin Inst. **1927**, 261; vgl. hierzu auch Lüppo-Cramer, Z. wiss. Photogr., Photophysik Photochem. **25**, 23 (1927); Photogr. Ind. **1938**, 743.

[16]) E. P. Wightman, J. Amer. Soc. **50**, 2924 (1928).

[17]) Lüppo-Cramer, Photogr. Korresp. **1903**, 227; Photogr. Probleme (Halle 1907), 132.

[18]) M. Andresen, Das latente Lichtbild (Halle 1913), 33.

[19]) Lüppo-Cramer, Photogr. Ind. **1932**, Nr. 8 und 9.

[20]) Lüppo-Cramer, Photogr. Korresp. **75**, 135 (1939).

[21]) Mit der Empfindlichkeitssteigerung ganz bestimmter ungereifter Jodsilberemulsionen durch Chromsäure, die sich schließlich als reiner „Wassereffekt" herausstellte [Grundlagen der photogr. Negativverf.; Eders Handb. Bd. II, 1 (Halle 1927), 582], hat diese Art von Sensibilisierung keinen Zusammenhang.

[22]) Lüppo-Cramer, Photogr. Ind. **1936**, 200 und 388.

[23]) Lüppo-Cramer, Photogr. Ind. **36**, 743 (1938).

[24]) Eder's Handb., 2. Aufl., Bd. I, H. 2 (Halle 1891), 319.

[25]) Lüppo-Cramer, Photogr. Mitt. **1909**, 328.

bewies denn auch experimentell, daß durch Behandlung gereifter Bromsilberschichten mit Chromsäure die Empfindlichkeit tatsächlich nach Maßgabe des Reifungszustandes abnimmt, und daß die oxydative Behandlung ganz ungereifter Schichten wirkungslos ist. Die Mitwirkung von in der Säure löslichen Bestandteilen der Emulsion, also wahrscheinlich doch von metallischem Silber, bei der Empfindlichkeitssteigerung war dadurch erwiesen. Später wurde dann von S. E. Sheppard[26]) der Beweis erbracht, daß die Reifung zu einem wesentlichen Teile nicht auf das metallische Silber, sondern auf Silbersulfid zurückzuführen sei, dessen Schwefel aus den Bestandteilen der Gelatine stammt. Nach übereinstimmenden gewichtsanalytischen Befunden mehrerer Forscher[27]) aus neuerer Zeit ist aber die Menge des in den gereiften Emulsionen vorhandenen freien Silbers so groß, nämlich bis zu 0,5 Proz. vom Gesamtsilber der Platte, daß die minimalen Mengen an Silbersulfid, die nach Sheppards' Untersuchungen allerdings für die Einleitung der Reduktion als Optimum genügen, doch wohl nur eine Nebenrolle bei den oben beschriebenen Reaktionen spielen können, die die Reifungskeim-Anätzung voraussetzen.

[26]) S. E. Sheppard, übersetzt in Lüppo-Cramer, Grundlagen der photogr. Negativverf. [Eder's Handb. Bd. II, 1 (Halle 1927), 471].

[27]) Literaturzusammenstellung bei Lüppo-Cramer, Photogr. Ind. **36**, 526 (1938).

Aus der Marienapotheke Augsburg.

Metachroismus und Dichroismus der Faserfärbungen als eine Folge von Größe und Gestalt der Faser- und Farbstoffteilchen.

Von Hermann Ziegenspeck (Augsburg).

(Eingegangen am 2. September 1941)

I. Metallfasern.

A. Polychroismus der Metallsole und Metallfasern.

Seit langem ist der Polychroismus der Metallsole, besonders der des Silbers und Goldes, bekannt. Eine handliche Zusammenstellung verschiedener Darstellungsverfahren hat Wo. Ostwald[1]) gegeben. In dem Versuche 92 erzeugt man durch viel Alkohol und wenig Goldchlorid rotes Sol, während durch Zugeben weiteren Goldchlorides ohne Erhöhen des Alkoholgehaltes eine größere Möglichkeit zur Bildung gröberer Goldsole violetter bis blauer Farbe gegeben ist. Durch Nachgeben von Goldchlorid kann man sogar grüne Sole erzeugen. Die Farbfolge erinnert an die Interferenzfarben I. Ordnung—II. Ordnung. Beim Ausflocken feiner Sole geht die Farbänderung ebenfalls von Rot über Violett nach Blau. Am schlagendsten läßt sich die Feinheit der roten und die grobe Natur der blauen bis grünen Sole durch Ultrafiltration zeigen. Die unmittelbare Beobachtung mit dem Ultramikroskop ergibt die grobe Beschaffenheit der blauen Goldsole.

Diese Bathochromie der Sole, das heißt die Wandlung der Farbe von Rot über Violett nach Blau und Grün mit der Vergrößerung der Teilchen, findet sich ebenfalls bei den Goldfasern[2]). Je nach der Geschwindigkeit des Heranwachsens der Goldteilchen im intermizellaren Kapillarsysteme der Fasern zeigen sie verschiedene Farben und Größe. Im allgemeinen werden die zu Versuchen so beliebten Ramiefasern nach Durchtränken mit 10 proz. Goldchloridlösung und langem Belichten blaugrün. Im polarisierten Lichte, also beim Betrachten über dem Polarisator oder unter dem Analysator allein haben sie verschiedene Farbe. Wenn nämlich die Mizelle der Fasern II zur Schwingungsebene des Nikols stehen, erscheinen sie blaugrün, $\perp$ dazu jedoch tiefrot. Man nennt das Dichroismus. Wenn man die Fasern in den in der Mikroskopie üblichen Kanadabalsam einbettet, so sind fast alle Fasern gleich gefärbt.

Andere Darstellungsverfahren ermöglichen jedoch die Darstellung anderer Farbtöne. Vollendet man nach Tränken in 5 proz. Goldchloridlösung und kurzem Belichten die Reduktion in mit NaOH alkalisiertem Bade von Formaldehyd und bettet in die in der Mikroskopie übliche Glyzeringelatine ein, so sind nicht alle Fasern gleichgefärbt, man beobachtet sogar an derselben Faser verschiedene Farben. So kann man II blau, $\perp$ grünblau; II schwarz, $\perp$ rotviolett sehen. Im Inneren liegt z. B. manchmal II blau, $\perp$ blaugrün vor, während äußere Teile II grün, $\perp$ rot sind.

[1]) Wo. Ostwald, Kleines Praktikum der Kolloidchemie, 2. Aufl. (Dresden und Leipzig 1935).

[2]) A. Frey-Wyssling, Färbdichroismus. Theorie. Jb. wiss. Bot. **67**, 597 (1927). Submikroskopische Morphologie 1938. Protoplasmamonographien. XV. Bd. H. Ambronn, Ber. Sächs. Ges. Wiss. math.-phys. Kl. **48**, 613 (1896).

Selten begegnet man II hellgelb, ⊥ braun. Durch verschiedene Variationen nach obigem Praktikum gelingt es, verschiedenartige Töne zu erzeugen. Es glückte uns, durch 24 Stunden langes Tränken, Abspülen in destilliertem Wasser und Erhitzen in 1 proz. Tanninlösung schwach gefärbte Fasern zu erzeugen, die II grünlichgrau, ⊥ farblos ergaben.

Immer beobachteten wir die Regel: Bei Stellung II haben wir die blau bis grüne Farbe, diese nennen wir kurz die Grobkernfarbe, bei Stellung ⊥ zum Nikol dagegen gelb bis rote Feinkornfarbe.

Ermutigt durch die Ergebnisse mit Goldfasern, arbeitete ich mit Silberfasern. Verschiedene Farbtöne konnte ich z. B. nach Tränken in 10 proz. Silbernitrat, Belichten und Endreduktion in heißem Glyzerin darstellen. Die beobachteten Farben waren: II rotviolett, ⊥ weiß; II dunkelbraun, ⊥ gelb; II braunviolett, ⊥ weißgelb; II schwarz, ⊥ gelb; II rotbraun, ⊥ gelb; II blauviolett, ⊥ graugelb; II braunviolett, ⊥ graugelb; II blaugrün, ⊥ graugelb; II blau, ⊥ hellgelb. Auch hier gilt die Regel: II die Grobkorn-, ⊥ die Feinkornfarben.

Analog zu den Silbersolen erzeugten wir durch verschiedenartige Reduktion bei höheren oder niedrigeren Reduktionspotentialen Fasern planmäßig nach Versuch 94 von Ostwald. Tagelang tränkte ich die Fasern (Ramie und Vistra) im Dunkeln mit 10 proz. Silbernitrat. Nach kurzem Abspülen übertrug ich in folgendermaßen variierte Hydrochinon-Zitrat-Lösungen: Die Hydrochinonlösung 0,001 normal, die Zitratlösung 0,01 normal. Die Mischungen sind in Tabelle I zusammengestellt unter Zufügen der Farbe des damit erzeugbaren Silbersoles nach Ostwald.

Tabelle I.

	I	II	III	IV	V
Hydrochinon . . .	5 Tropfen	7 Tropfen	10 Tropfen	14 Tropfen	1 ccm
Zitrat	16 ccm	11 ccm	8 ccm	5,6 ccm	4 ccm
Wasser	2 ccm	2 ccm	2 ccm	2 ccm	2 ccm
Solfarbe	hellgelb	gelb	gelborange	orangerot	

	VI	VII	VIII	IX	X
Hydrochinon . . .	1,4 ccm	2 ccm	2,8 ccm	4 ccm	5,6 ccm
Zitrat	2,8 ccm	2 ccm	1,4 ccm	1 ccm	14 Tropfen
Wasser	2 ccm	2 ccm	2 ccm	2 ccm	2 ccm
Solfarbe	rot	rotviolett	violett	blauviolett	blau

Die Solfarben erscheinen nach 3stündigem Stehen bei Zimmertemperatur. Die Farbzunahme ähnelt zweifelsohne der Folge der Interferenzfarben dünner Schichten. In den Fasern ließen sich nun nicht so ganz einfache Farbtöne feststellen, was ja bei der Komplexität der Erzeugung infolge Eindringens und Einwirkungsdauer usw. nur zu verständlich ist. Wir geben die Resultate in der Zusammenstellung wieder, indem wir die römische Badnummer und Solfärbung zufügen.

I hellgelbes Sol	II gelbes Sol	III gelborganges Sol	IV organges Sol	V rotoranges Sol
II hellgelb, ⊥ weiß selten tiefere Töne	II hellgelb, ⊥ weiß zumeist II gelb, ⊥ weißgelb II rotorange, ⊥ gelb selten	II gelborange, ⊥ hellbraun zumeist II gelb, ⊥ hellgelb häufig	oft II rotorange ⊥ braun häufig II gelb, ⊥ hellgelb	wie IV

VI rotes Sol	VII rotviolettes Sol	VIII violettes Sol	IX blauviolettes Sol	X blaues Sol
oft II rotorange, ⊥ gelb selten II blauviolette, ⊥ braun	II rotviolette oder blauviolette, ⊥ hellbraun oft II dunkel- ⊥ hellbraun selten II grün, ⊥ gelb	selten blauviolette, ⊥ hellgelb häufig II dunkelbraun, ⊥ hellbraun II rotbraun, ⊥ hellgelb		II blauviolette, ⊥ hellgelb oder hellbraun oder grau

Unverkennbar werden bei Fasern wie Solen mit steigender Hydrochinonzugabe die gröberen Teilchen des Silbers erzeugt, welche II Grobkornfarben aufweisen. In der ⊥-Stellung ist die Zunahme weniger ausgesprochen, aber die Feinkornfarben nehmen auch hier zu.

B. Die Metallteilchen haben Stäbchen- (oder Plättchen)gestalt.

Bei der leichten Auflösbarkeit der Solteilchen mit dem Ultramikroskop liegt es nahe, die Fasern mit derselben Methode zu untersuchen. Wir fanden das in der Literatur[3]) und haben die Versuche wiederholt. Untersucht man eine Goldfaser, so leuchten die Teilchen stark auf, sie liegen jedoch ruhig. Nicht so stark aber deutlich ist das Aufleuchten der Silberteilchen. Beim Beobachten in stark brechenden Medien, wie Kanadabalsam usw., kann man die Reflexionswirkung der Faser selbst ausschalten, man sieht die Teilchen dann besser als in Wasser, Glyzerin usw. Für unsere Versuche hat sich der Wechselkondensor von Leitz besonders gut bewährt, weil man leicht Hellfeld und Dunkelfeld wechseln und damit auch mit dem Dichroskopokular arbeiten kann. Im Hellfelde blaugrüne Goldfasern sind im Dunkelfelde rot gefärbt, so daß die einzelnen Goldteilchen zu erkennen sind, ohne daß aber mit dem Dichroskope eine Farbänderung in beiden Gesichtsfeldern zu erzielen war.

Wenn man aber den Dunkelfeldkondensor mit polarisiertem Lichte beleuchtet, kann man Unterschiede je nach Stellung zur Polarisationsebene erzielen, wie das schon von Frey-Wyssling[4]) gefunden wurde. Mit Recht kann man daher mit dem Genannten auf eine Stäbchengestalt der Goldteilchen schließen.

Dasselbe erzielte ich auch durch die Anwendung einer Azimutblende oder einfacher durch exzentrisches Beleuchten des Mikroskopspiegels unter dem Dunkelfeldkondensor mit einer punktförmigen kleinen Lichtquelle. Sofern die Fasern parallel zur Azimutwirkung gestellt werden, leuchten die Goldstäbchen nur schwach. Wenn sie hingegen lotrecht dazu stehen, dann ist viel stärkeres Aufleuchten zu beobachten. Das erklärt sich ebenfalls leicht durch ein Streichen von stabförmigen Gold- und Silberteilchen entlang den Micellen der Fasern. Durch das Einbetten in Balsam oder Zedernöl hat man die Brechung der Zellulosemicelle nahezu ausgeschaltet.

Ein anderer Weg, die Metallteilchen zu sehen, besteht in der Beobachtung mit streifendem Auflichte. Wir arbeiteten mit dem Ultrapak von Leitz. Die Stäbchengestalt läßt sich hier einerseits durch Beleuchten mit polarisiertem Lichte etwa durch Einlegen einer Bernauer-Platte erkunden. Andererseits erzielt man durch Sektorenblenden eine Art einseitiger Beleuchtung. Bei II-Stellung erzielt man wieder ein schwaches, bei ⊥-Stellung ein starkes Aufleuchten.

Der Spiegel des Apparates polarisiert ja an sich das Licht teilweise. Die Art dieser Beobachtung erzielt aber immer noch teilweise durch die Fasern reflektiertes Licht. Man erkennt deutlich mit dem Dichroskop die II grünliche, ⊥ rötliche Farbe.

Wir wollen kurz die Erklärung dieser Tatsachen bringen: Bei Beleuchtung II zum Verlauf der Stäbchen ist die Zahl der Reflexflächen geringer als bei ⊥.

Es dürfte durch diese Versuche einerseits die längsgestreckte Form der Intermicellarräume wie der in sie eingebetteten Metallteile bewiesen sein.

C. Polychroismus und Stäbchengestalt erklären den Dichroismus der Metallfasern.

Andeutungen unserer folgenden Gedankengänge finden wir bereits in der Literatur (Ambronn, Frey[5]). Obwohl ja die Silber- und Goldteilchen der Sole kubisch sind, so kann man eine ganze Reihe von Beweisen für die Existenz anisotroper, feiner Metallstäbchen anführen. Zerstäubt man Silber nach A. Kundt[6]), so erhält man unter bestimmter Versuchsanordnung dichroitische Spiegel, die negativ doppelbrechend in bezug auf die Zerstäubungsrichtung sind. Die Zersetzung feinster Silbernitratschichten zwischen Deckglas und Objektträger im Lichte läßt dichroitische Silberkriställchen entstehen. Auch durch Ziehen von Silberspiegeln erlangt man dichroitische Ausrichtung der Silberteile. Alle diese künstlichen anisotropen Silberteile lassen in der Doppelbrechung beim Liegen nach.

Ambronn-Frey unternehmen den Versuch, diese Erscheinungen auf die Wienersche Formel der Stäbchen- und Plattendoppelbrechung zurückzuführen: „Der eigentümliche, farbenprächtige Dichroismus in Zellulosefasern ist eher auf gerichtete anisotrope Silber- und Goldteilchen zurückzuführen." „Nimmt man die ‚(Silber)'-

[3]) A. Frey-Wyssling, Intramicellarsystem, Ultramikroskopie. Protoplasma **27**, 563 (1937).

[4]) A. Frey-Wyssling, Intramicellarsystem, Röntgenometrie. Protoplasma **27**, 373 (1937).

[5]) H. Ambronn und Frey, Polarisationsmikroskopie, Kolloidforschung in Einzeldarstellungen **5**, 176 (1926).

[6]) A. Kundt, Wiedemanns Ann. **27**, 69 (1886).

fasern zu schnell aus dem Glyzerinbade" (zur Reduktion nach Belichten) „heraus, so ist der Dichroismus grün/rotbraun, erst nach längerer Reduktion wird er schön indigblau/gelb. In der Kolloidchemie pflegt man solche Farbänderungen auf Änderung des Dispersitätsgrades zurückzuführen. Sie ziehen das aber unmittelbar darauf wieder in Frage, weil nach dem Einbetten in Kanadabalsam der grün/rotbraune Dichroismus auch in indigblau/gelb übergeht, „trotzdem hier keine Veranlassung zu einer Änderung der Dispersität vorliegt".

Demgegenüber machen wir geltend, daß in der Längsrichtung der Dispersitätsgrad gröber, in der Querrichtung feiner wird. Das Einbetten in Kanadabalsam hat ein langsames Herausnehmen der Imbibitionslösung zur Folge, weil der Balsam nur sehr langsam infolge besserer Wegsamkeit für das Überführungsmittel eindringt. Das bedingt ein Zusammenschrumpfen der Faser und damit ein seitliches Zusammenpressen der Silberteilchen. Wir können ja in solchen Fällen[7]) Trockenbewegungen bei Geraniumgrannen erzeugen.

Indem wir nun den Gedankengang von der mehr blauen Grobkornfarbe und der roten bis gelben Feinkornfarbe auf unser Problem des Dichroismus übertragen, können wir folgenden Gedanken entwickeln: Bei den ± isodiametrischen Solteilchen haben wir eine Grobkorn- oder eine Feinkornfarbe je nach Größe. Die Metallstäbchen haben innerhalb der Fasern eine Längsausdehnung von der Größe der groben Körner, jedoch in der Querrichtung eine Breite der Feinkörner. Schalten wir durch Beobachten II zum polarisierten Lichte die Querrichtung aus, so sehen wir nur die Längsausdehnung der Metallstäbchen, die Faser hat die dunkle Farbe der Grobkörner. Stellen wir die Stäbchen quer zur Polarisationsebene, so fällt die Längsausdehnung fort, und wir sehen nur die schmale Querausdehnung, wir sehen die Feinkornfarbe. Mit Hilfe des Nikols zerlegen wir die Mischfarbe der Beobachtung im gewöhnlichen Lichte. Die II-Stellung hat daher eine dunklere Farbe als bei Betrachtung im gewöhnlichen Lichte.

Bei kurzer Reduktion findet man daher bei einigem Suchen Fasern mit Silberfärbung, ohne daß ein Dichroismus zu sehen wäre. Es handelt sich um hellgelbe Färbungen, die also Feinkornfärbung in beiden Richtungen besitzen. Etwas häufiger begegnet man Fasern mit nur geringen Unterschieden, wie II gelb, ⊥ hellgelb. Wir möchten das als eine Einlagerung von so kleinen Silberteilchen auffassen, daß sie in den Räumen isodiametrisch sein können. Bei weitermaschigen Vistrafasern fanden wir derlei Dinge häufiger. Arbeitet man mit Membranen, die nicht so enge und dazu noch gestreute Anordnung der Micelle aufweisen, so ist das Ausbleiben des Dichroismus häufig, ja sogar allein zu finden.

Es kann uns nun nicht verwundern, daß es auch mit anderen Metallen gelingt, solche Metallstäbchen und damit Dichroismus zu erzeugen. Wir haben einige dieser nachgemacht, ohne andere Ergebnisse, als in der Literatur erwähnt werden, zu erzielen.

Indem wir die tiefsten beobachteten Töne herausgreifen, kommen wir zu folgender Zusammenstellung mit Frey[2]):

II	⊥	II	⊥	II	⊥
Cu grün	trübrot	As braun	farblos	Hg dunkelblau	hellbraun
Ag dunkelblau	gelb	Sb dunkelbraun	farblos	Se orangerot	gelb
Au blaugrün	rot	Bi schwarz	farblos	Te schwarz	farblos
Rh dunkeloliv	helloliv	Pd tiefbraun	hellbraun	Os schwarzgrau	hellbraun
Pt dunkelbraun	hellbraun				

Bei Schwefel und Phosphor wird kein Dichroismus angegeben, was besonders beim Schwefel eigenartig ist, da man bei den Solen ausgeprägten Polychroismus kennt.

II. Jodfärbungen.

Kann man bei den angeführten Metallen ± deutlich Stäbchen innerhalb der Fasern nachweisen und aus diesen heraus den Dichroismus verstehen, so gelingt das nicht bei Jod und Brom. Zwar besitzen die unter Preßdruck auskristallisierten feinsten Jodkriställchen[8]), ja ganz feine Kriställchen aus Dämpfen dargestellt, einen deutlichen Dichroismus mit der Längsachse violett, gegen weiß in der Querachse, aber das Prinzip der Jodstäbchen versagt bei den Fasern. Färbt man ungestreute Fasern, wie Ramie, mit Jodjodkali, so erweist sich ihre Braunfärbung deutlich dichroitisch II tiefbraun, ⊥ weiß bis gelblich. Baut man mit Chlorzinkjod, Jodphosphorsäure od. dgl. ab, so ist die Färbung violett und der Dichroismus II dunkelviolett, ⊥ weiß. Bei tie-

[7]) H. Ziegenspeck, Neues über die Quellung der Geraniumgranne. Mez. Arch. 34, H. 2 (1913).

[8]) H. Ambronn, Über den Polychroismus der pflanzlichen Zellmembran 1888. Ann. Phys. u. Chem. 34.

ferem Abbau zu Amyloid ist die Färbung und der Dichroismus in II tiefblau gegen farblos in ⊥. Noch weiterer Abbau zu Zellulosedextrinen kann über Rot (nur sehr schwer mit Schwefelsäure unter Lösung zu sehen!) nach Braun führen.

A. Polychroismus der Jodreaktionen.

Am besten kann man diesen Polychroismus bei der Stärke beobachten. Allerdings müssen wir hervorheben, daß die Stärke keine Fadenmoleküle, sondern einen mehr fächerigen Bau zeigt, und die Polarisationserscheinungen der Stärkekörner mehr auf Spannungserscheinungen[8a]) zurückgeführt werden. Ein Dichroismus konnte nicht beobachtet werden. Versetzt man eine Stärkelösung oder auch ein Stärkekorn mit nicht zu viel Jodjodkalilösung, so erhalten wir die bekannte Blaufärbung, allerdings geht diese bei mehr Jod gerne in violette Töne über. Auch nicht alle Stärkearten werden blau, wir kennen sehr viele natürliche Stärkesorten mit violetter bis roter Jodfärbung. Sei es durch vorsichtige Inversion mit verdünnten Säuren, sei es durch kurze Ptyalineinwirkung, es gelingt immer, die Stärkelösungen in eine Abbauform zu bringen, die violette, ja ausgesprochen rote Jodreaktion ergibt. Letztere wird Amylodextrin genannt. Ein Zwischenstadium bei längerer Einwirkung führt über orange zu gelber Jodreaktion. Auch die fertigen Dextrinkörper, die bekanntlich die Struktur der Ausgangsstärke noch besitzen, geben solche gelbe Reaktion. Wir sehen also, daß mit der Verkleinerung der Moleküle der Stärke eine Art Polychroismus der Jodfärbungen auftritt. Das ist völlig analog zu den Erscheinungen beim weiteren Abbau des Amyloides. Es liegt nun nahe, in diesem Verhalten ein Analogon zu den Metallsolen zu erblicken. Jedoch besteht ein gewaltiger Unterschied darin, daß dort die Größe der Metallteilchen die Färbung bestimmt.

Hier erzielen die Makromoleküle oder Kolloidteilchen durch Adsorption die Färbung, und zwar im Sinne des Polychroismus. Die Adsorption ist ohne Verändern der Kolloidteilchen wieder durch chemische Jodbindung (Thiosulfat oder Arsenit) oder durch Ausziehen mit Alkohol zum Verschwinden zu bringen, selbst langes Stehen an der Luft oder sehr langes Auswaschen mit Wasser kann die Jodfärbung, wie schon Naegeli[9]) fand, beseitigen.

Daß es sich hierbei nicht um bestimmte Kohlehydrate handelt, bezeugt das Auftreten der Jodbläuung bei verschiedenen Gelen und Solen, z. B. beim Versetzen von Chlorzinkjodlösung mit Karbonaten[10]) oder besser Pflanzenaschen.

B. Polychroismus und Dichroismus der Jodreaktionen von Zellulosen.

Die hochpolymere Zellulose nimmt, wie oben angeführt, das Jod unter dichroitischer Gelb- bis Braunfärbung auf. Durch Abbau, d. h. durch Zerschneiden der Fibrillarkolloide, sei es auf mechanischem, sei es auf chemischem Wege, lassen sich die Erscheinungen des Polychroismus in umgekehrter Reihenfolge beobachten. Mit Chlorzink, Phosphorsäure und dergleichen baut man die Zellulose zunächst unter etwas geringerer irreversibler Quellung zu Stoffen ab, welche Jod unter rotvioletter bis blauvioletter Farbe aufnehmen. Die Färbung verhält sich ausgesprochen dichroitisch II tiefer violett, ⊥ farblos. Bei Abbau mit stärkerer Schwefelsäure erhielt ich unter irreversibler starker Formquellung Bläuung mit Jod, wobei II tiefblau, ⊥ farblos ist. Noch stärkere Schwefelsäure und längere Einwirkung hoben die Richtung der Teilchen ± auf, der Dichroismus schwindet, obwohl die Bläuung selbst in der Lösung erhalten bleibt. Daß nun weiterer Abbau über violette und rote Töne zu gelb führt, ist zwar nicht so leicht nachzuweisen, aber doch aufzeigbar. Wir haben nun die regelmäßige Reihenfolge Blau—violett—gelb.

C. Polychroismus und Micellgestalt der festen Jodlösung als Erklärung des Dichroismus.

Da die Färbung nur in wässerigen Lösungen gelingt und in diesen die Kohlehydrate quellen, so ist die Voraussetzung einer Inhomogenität gegeben. In den Lösungen der Stärke wie auch des Amyloides sind offenbar aufgeschwemmte Solteilchen vorhanden, die das Jod adsorbiert haben. Bei ihnen dürfte es eine leichte Vorstellung sein, daß die großen Teilchen die Grobkornfarbe, die kleineren Abbauprodukte die Feinkornfärbung zeigen. Ein weiterer Beweis für diese Gedankengänge ist der gute Dichroismus der noch zu Fasern zusammengefügten Amyloide. In der Längsrichtung, also bei II-Stellung betrachtet, muß die Grobkornfärbung also blau sein, bei Querstellung sind

[8a]) H. Ziegenspeck, Zur Theorie der Bewegungs- und Wachstumsmech. Mez. Arch. **21**, 449 (1928). A. Frey-Wyssling, Die Optik der Stärkekörner. Ber. d. Schweiz. Bot. Ges. **50**, 321 (1940). Ders., Zur Optik der Stärkekörner. Die Naturwissenschaften **28**, 78 (1940).

[9]) C. Nägeli, Stärkekörner (Zürich 1858).

[10]) Tunmann, Mikrochemie (Berlin 1913).

die fibrillaren Kolloidteilchen so fein, daß keine Färbung erscheint. Auch das stimmt. Daß die weniger feinen Teilchen violette und rote Färbungen aufweisen, ist ebenfalls leicht verständlich. Die Abbauprodukte der Zellulose sind in Lösungen und können daher nicht auf Dichroismus untersucht werden.

Die Kolloide der Stärke und ihrer Abbauprodukte sind nicht frei fadenförmig, sondern fächerig verzweigt. Bei ihnen fehlt der Dichroismus.

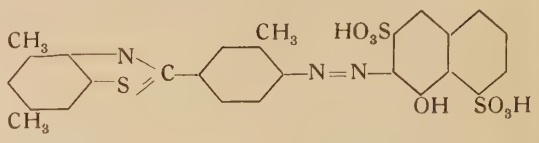
Schwieriger ist dagegen die Abnahme der Färbung von Amyloiden an aufwärts zu verstehen. Da man die Zellulose und auch die Collose durch Quellungsmittel im chemischen Sinne jederzeit zu Amyloid aufspalten kann, so müssen die kleineren Fibrillarkolloide vorhanden sein. Aber warum nun die reine ungestreute Zellulose nur eine gelbbraune dichroitische Färbung und weiter abgebaute, aber noch nicht in Amyloid ganz umgewandelte Zellulose, wie etwa bei der Chlorzinkjodreaktion, eine rotviolette bis blauviolette dichroitische Färbung gibt, ist nicht ohne weiteres erklärbar. Leicht dagegen ist auch der Dichroismus dieser Färbungen als eine Feinkornfärbung auffaßbar.

Beim Brom haben wir einen ausgeprägten Dichroismus. Der Polychroismus ist wenig vorhanden, wir können nur ein helleres und ein satteres Gelb bis Orange unterscheiden als Fein- bzw. Grobkornfärbung.

Wir möchten also den Polychroismus der Jodfärbungen der Stärke und der Zellulose und ihrer Abkömmlinge ebenso wie den Dichroismus der Zellulose und ihrer Abbaustoffe als eine Funktion der Größe der Teilchen der festen Lösung in den Micellen auffassen. Da wo die Micelle stabförmig sind, haben wir zwei Durchmesser und damit Dichroismus. Die Farbstufen wären farblos—gelb—rot—violett—blau für Amyloid und Stärke. Beim Aufbau zu der Zellulose schlägt die Farbe zu blau—violett—rot—braun—gelb um (umgekehrte Reihenfolge!).

III. Farbversuche mit Erica B.

Durch persönliche Mitteilung und Übersenden von Arbeiten und des Farbstoffes machte mich Wo. Ostwald auf diesen Farbstoff aufmerksam. Wir bitten die zitierten Arbeiten[11]) zu vergleichen. Der Farbstoff ist das Dinatriumsalz einer Diazofarbstoffsäure:



Im Gegensatz zu den bald zu behandelnden Kongorot und Kongorubin wirkt er nicht als Indikator, behält also auf Ansäuerung seine rötliche Farbe ziemlich unverändert bei und fällt aus. Bei wesentlichem Gleichbleiben des p_H ändert sich der Farbton in Blau unter Vergröberung der Micelle, die wir in Analogie mit den Benzidinabkömmlingen als Fadenkolloid auffassen, sobald man zur Lösung Neutralsalze zugibt. Besonders wirksam sind $BaCl_2$, $CaCl_2$. Nach unseren Versuchen gehören außer den vielen von Ostwald angegebenen Salzen auch noch $SrBr_2$ und $CaBr_2$ dazu. Je konzentrierter die Lösung, um so weniger ausgeprägt ist der Umschlag nach Blau, jedoch um so schneller und in mehr rotem Tone erfolgt die Fällung. Die dünnen Lösungen fallen leichter aus, die konzentrierten unvollständig. Das rote Filtrat solcher unvollständigen Fällungen reagiert unter Bläuung auf erneuten Elektrolytzusatz. Die bathochrome Fällung beruht auf Dispersitätsvergröberung, also blau ist die Grobkornfarbe, rot die Feinkornfarbe. Die zweiwertigen Kationen des $Ba^{\cdot\cdot}$, $Sr^{\cdot\cdot}$ und $Ca^{\cdot\cdot}$ wirken viel intensiver als die einwertigen, etwa im Verhältnis 1:100—200.

Eigene Versuche.

Am allereinfachsten erkennt man nach unseren Erfahrungen die Metachromasie durch Beobachten der Lösung am besten von kleinen Farbsplittern unter dem Deckglase bei schwacher Vergrößerung. Im wesentlichen beobachteten wir dreierlei Körner: 1. Solche spielend leichter Lösung unter rotgelber Farbe, die auch ausnehmend leicht diffundieren. Es wären das die feinsten Teile. 2. Die Überzahl löste sich leicht unter tiefer roter Farbe zu homogener Lösung. 3. Daneben sind blaue Suspensionen unverkennbar, deren weitere Peptisation zu roter homogener Lösung wahrscheinlich ist. Die Lösung des Farbstoffes in Wasser ist nach Filtrieren einfach rot, ohne daß ein Filterrückstand blauer Farbe bleibt.

Angefärbte gebleichte Ramiefaser und Vistra war tief rot. Bei II-Stellung zum Nikol erwies sich die Faser tiefrot, bei $\perp$ weiß bis rosa. Koniferenfasern in natürlicher ungebleichter Verfassung färbten sich nur rosa, und zwar II rosa, $\perp$ weiß.

Versetzt man nun die Farblösung mit NaCl bis zum Umschlagen der Farbe nach Blau, so kann man mit dem vergröberten Farbteilchen keine Anfärbung erzielen. Durch Alkoholzusatz kann

[11]) Wo. Ostwald und H. Rudolph, Beitrag zur Kenntnis kolloidchemischer Farbänderungen bei organischen Farbstoffen. Kolloid-Beih. **30**, 416 (1930).

man jedoch, wie die Literatur angibt, eine Peptisation zu rosa Lösung erzielen. Es lassen sich nun die obigen Fasern rot färben, ohne aber wie die Lösung beim Verdünnen mit Wasser wieder sich zu bläuen.

Es folgen nun Versuche, Ramiefasern von roter Färbung durch Einlegen in Elektrolytlösungen zu bläuen (KCl ges., NaCl ges., 2 n LiBr, 2 n KBr, 2 n NaBr, 1 n $NaHCO_3$, 2 n KJ, 2 n $CaCl_2$, 2 n $BaCl_2$, 2 n $SrBr_2$, 2 n $CaBr_2$). Obwohl wir die sonst leicht in die Membranen eindringenden Jodide und Bromide verwandten, sahen wir keinen Farbumschlag nach 24 Stunden. Erst nach 36 Stunden konnten wir schwaches Verschieben des Farbtones nach Blauviolett allein bei $BaCl_2$ und $SrBr_2$ sehen. Die sonst fast momentan wirkenden Lösungen hatten keine Vergröberung in den dichten ungestreuten Fasern hervorrufen können.

Das Ausbleiben der Bläuung könnte nun auf einer Art fester Adsorption des Farbstoffes beruhen, wenn auch die Ericafärbung nicht sehr echt aufzieht und wir noch feuchte, nicht angetrocknete Fasern verwandten. Es könnten aber auch die Intermizellarräume so enge sein, daß keine groben Phasen Raum finden könnten.

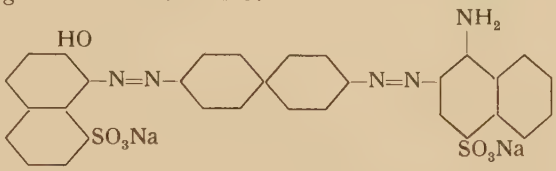
Wir wiederholten daher die Versuche mit sicher gestreut micellaten, nicht dichten Kollosewandungen wachsender Rhabarberstiele, die mit Hypochlorit gereinigt und gebleicht waren, so daß die $CaCO_3$-Fällungen in Essigwasser gelöst und dieses ausgewaschen war. Die Längsschnitte führten neben dem Parenchym noch Kollenchyme und Gefäße mit dichteren Ringverdickungen. Das Parenchym hat nicht dicht gepackte Micelle aus Kollose, das Kollenchym zwar dichtgepackte, aber kurzmicellige Kollose mit Amyloid.

Die Färbungen waren tiefrot und bei II rot, ⊥ fast farblos. Von angewandten Erdalkalisalzen wirkte am raschesten $BaCl_2$, dann $SrBr_2$ und $CaBr_2$. $CaCl_2$ zeigt nach 1 Stunde kaum eine Bläuung, nach 48 Stunden etwa blauviolette Färbung. Da die Zellinhalte immer noch etwas Erica führen, weil der Farbstoff nicht ganz echt aufzieht und man daher nicht allzu lange waschen darf, so ist Kontrolle mit dem Mikroskop nötig. Die durch offenbare Vergröberung der Farbstoffe in den Wänden der Parenchymzellen entstandene Bläuung war II blau, ⊥ farblos.

Dagegen ist die Färbung des Kollenchymes und der Gefäßringe immer auch bei langer Einwirkung rot geblieben. Offenbar ist die Farbe nur in den wenig dichten Wandungen vergröbert und gebläut. Nicht dagegen gelingt das in den dichten Wandungen. Wir möchten uns die Rotfärbung als nach Art der obigen Theorie für Jodfärbung durch Anlagern gerichteter Fadenteilchen entstanden denken, die blaue Phase dagegen mehr als Stabmicelle nach Art der Goldfasern.

III. Kongorubin.

Wohl am eingehendsten ist dieser Farbstoff untersucht[12]). Es handelt sich um einen substantiven Farbstoff, um einen Abkömmling des gestreckten Benzidins:



Seine Lösungen sind geradezu ein Musterbeispiel für die Vergröberung und Bläuung der Micelle. Auch hier bewährte sich wieder die Beobachtung der Auflösung unter dem Mikroskope. Von den einen Teilchen gehen leicht diffundierende gelbrote, von anderen rote Schlieren weg. Daneben jedoch finden wir schwerer lösliche Körner, die sich flockig zu einer blauen Suspension lösen. Zuletzt jedoch scheinen sich diese Suspensionen in rote Lösung zu wandeln. Für das Ergebnis war es einerlei, ob wir nun den reinen Farbstoff verwandten, den uns Wo. Ostwald gesandt hatte, oder ob wir den von Hollborn gelieferten Kongorubinstandard nahmen.

Hinsichtlich der Umfärbung beim Vergröbern in Blau durch Elektrolyte gleicht es völlig Erica. Dagegen bewirken Säuren ebenfalls Bläuung und Ausflockung. Eine spezifische H-Ionenwirkung kann nicht vorliegen, weil typische Laugen, wie reichlich NaOH und $Ba(OH)_2$, eine Bläuung erzielen.

Offenbar gibt es aber außer einer Bläuung und Vergröberung gebenden roten Modifikation eine andere, ebenfalls rote indifferente Modifikation, die das weder auf Säuren noch auf Elektrolyte zeigt. Durch Alkohol z. B. kann man eine so feine Peptisation erzwingen.

Schutzkolloide, z. B. Zinnsäuresol und organische Körper (Kasein, Hämoglobin, Albumin, Stärke) sind imstande, die Vergröberung der labilen roten Modifikation zu hemmen bis zu verhindern (Rubinpurpur und Rubinzahlen).

Die Bläuung und Vergröberung ist jedoch reversibel. Durch Verdünnen mit Wasser und Auswaschen der Säure wie der Elektrolyte läßt

[12]) Wo. Ostwald, Kolloidchemische Studien am Kongorubin. Kolloid-Beih. **10**, 179 (1919). Über Elektrolytfällung des Kongorubins. Kolloid-Beih. **12**, 92 (1920); siehe auch Nr. 11.

sich der einmal gefällte blaue Niederschlag wieder rot lösen. Im gleichen Sinne wirken Alkohol, Azeton, Pyridin u. dgl. Bereits einfaches Erhitzen läßt die rote Lösung aus blauer Suspension entstehen.

Die Trennung der einzelnen Phasen gelingt leicht durch Filtrieren. Die grobe Phase bleibt auf dem Filter, das rote Filtrat läuft ab. Dialyse, Diffusion, Ultrafiltration und Kapillarisieren ermöglichen gut eine Trennung der einzelnen Modifikationen.

Durch Chromatographie [am besten eine solche unter Gebrauch von Schlemmkreide[13])] kann man ein Filtrat von indifferenter roter Modifikation erhalten. An die Kreide adsorbiert sich die labile rote Modifikation unter Bläuung und Vergröberung. Daß es aber nicht eine Fällung durch Kationen oder die Reaktion ist, bezeugt die gleiche Wirkung von reinstem $BaSO_4$. Die vollkommene Trennung der verschieden dispersen Phasen ist offenbar eine Oberflächenwirkung. Suspendiert man die blaue Kreideadsorption in Wasser, so geht ein Teil rot in Lösung, während der Rest mit der Kreide absinkt.

Während die Elektrolytwirkung sicher eine Vergröberung der labilen Phase ist, scheint nach der Ansicht von R. Haller[13]) bei der Säurewirkung nebenbei noch eine konstitutionschemische Verschiebung mitzuwirken.

Ramiefasern und Vistra lassen sich ziemlich echt und intensiv rot färben. Durch Überführen in Härtesol gelingt es, gute Dauerpräparate in Euparal darzustellen. Die Färbung ist ausgesprochen dichroitisch: II blaustichiges rot, ⊥ rosa. Das wäre also wieder die Färbung des größeren (blaustichiges rot) und kleinen Durchmessers (rosa). Das Fichtenholz vermochte nur eine II schwach rosa, ⊥ farblose Farbe anzunehmen.

Mit allen möglichen Säuren gelang nun fast sofort die Bläuung der rot gefärbten Ramiefasern, und zwar in II-Stellung blau, in ⊥ farblos. Für die Differenz der Bläuung im Sinne Haller's spricht die Unmöglichkeit, die rote Farbe der Ramiefaser durch Elektrolyte selbst nach 24 Stunden hervorzurufen, wobei wir dieselben Lösungen anwandten wie bei Erica. Es darf jedoch auch das ungemein leichte Eindringen der H-Ionen nicht vergessen werden. Die Unmöglichkeit, mit Ramiefasern eine Umfärbung zu erzielen, kann nun natürlich ganz verschiedene Ursachen haben: Eine Schutzkolloidwirkung, eine feste Adsorption oder gar Platzmangel. Auch an eine Überführung in die indifferente Modifikation und deren Adsorption könnte man denken.

Wir unternehmen daher wieder Versuche mit Rhabarberstengeln. Die roten Schnitte werden mit Essigsäure momentan blau. Das gilt auch für das Kollenchym. Allmählich jedoch geht die Blaufärbung, am Rande beginnend, wieder in Rot über. Die horizontalen Querwände der Parenchymzellen halten die Blaufärbung am längsten.

In den Halogeniden der Erdalkalien werden die Gefäßringe und die Kollenchyme nicht blau. Das Parenchym schlägt vorübergehend nach Blau um, aber die Farbe wird wieder rot, wobei die oben genannten Stellen wieder länger die blauen Töne halten.

Wir möchten uns daher zu einer Adsorption der labilen roten Modifikation bekennen, welche vorübergehend gebläut wird, aber dann allmählich in die indifferente Modifikation übergeht, welche stabil anfärbt.

Beim Anfärben mit einer durch Säure schwach gebläuten Lösung ohne Fällung nimmt Vistra rotviolette Tönung an (II violette, ⊥ rosa bis farblos). Die Ramie ist außen blaulackiert. Diese Färbung ist nicht dichroitisch, wohl aber die Färbung der Innenteile der Faser: II rotviolett, ⊥ farblos. Die Fichtenfasern sind außen ebenso lackiert, innen II rotviolett, ⊥ farblos. Offenbar bleibt immer in einer selbst sauren Lösung die indifferente rote Modifikation erhalten. Wir haben hier scheinbar folgende 4 Modifikationen: 1. die feinst disperse, rote indifferente, welche auf Säuren nicht reagiert und an die Micelle sich anlagert; 2. die gröbere rote nur auf Säuren umschlagende; 3. die auf Elektrolyte und Säuren umschlagende labile rote. Diese lagert sich in gröberen Teilchen zwischen die Micelle; 4. die grobdisperse rotviolette bis blaue. Sie ist meist zu grob, um in die Intermicellaren einzudringen und in ihnen zu bestehen. Offenbar bestehen Gleichgewichtszustände zwischen den Modifikationen in Lösungen.

Jedenfalls läßt sich beim Kongorubin der Dichroismus und der Polychroismus auf die Grobkorn- und Feinkornphase und -farbe zurückführen. Der größere Durchmesser hat die tiefere Farbe, sei es beim Kolloidteilchen, sei es beim Stabteilchen, sei es bei gerichtet adsorbiertem Farbmolekül. Wir möchten hier einen Dichroismus nach Art der Jodfasern wie der Goldfasern annehmen.

Mit dem Kongorot gelingt eine ganze Reihe von Versuchen, wenn auch meist etwas schlechter

[13]) R. Haller, Weitere Beiträge zur Kenntnis des Kongorubins. Kolloid-Z. **94**, 199 (1941).

als mit Kongorubin. Wir wollen daher auf deren Wiedergabe verzichten.

Bei diesen Farbstoffen (Erica, Kongorubin und Kongorot) ist die feindisperse Modifikation in der Hauptmasse und die grobdisperse violette bis blau gefärbte Modifikation nur in geringer Menge vorhanden. Es gibt nun dagegen eine Anzahl von meist blauvioletten Farben, welche gerade das umgekehrte Verhältnis besitzen. Zu ihnen gehören die im folgenden zu behandelnden Farben.

IV. Oxaminblau 4 RX, Benzoazurin 3 R, Benzoazurin Standard.

Über sie ist viel weniger gearbeitet worden[14]), wir wollen sie daher etwas eingehender vornehmen.

A. Beobachtung der Auflösung.

Auch hier führte die Beobachtung der Auflösung unter dem Mikroskope zum Ziele. Gelbrote und rote Lösungen gehen von gewissen Körnchen leicht diffundierend ab. Die blauvioletten und blauen Anteile verteilen sich zunächst zu Suspensionen und zerteilen sich dann erst feiner. Häufig haben die blauen Lösungen einen blauvioletten und sogar rötlichen Saum. Offenbar lassen manche Körner mehr rote, andere mehr blaue Lösungen abgehen.

B. Trennung der Modifikationen durch Lösungsmittel.

Eine andere Möglichkeit ist die Trennung durch geeignete Lösungsmittel. Das Benzoazurin Standard benützten wir am meisten zu den zusammenfassend zu schildernden Versuchen. 90 proz. sekundärer Propylalkohol, 96 proz. Äthylalkohol und 100 proz. Methylalkohol lösen nur geringe Mengen. Die Lösungen haben rote bis rotviolette Farbe. Aus 0,5 proz. Ansatze lösen 50 proz. Äthyl- und Isopropylalkohol mehr, wobei eine rotviolette Farbe erscheint. In diesem Falle liegt jedoch offenbar nicht nur eine fraktionierte Lösung, sondern daneben eine Peptisation vor. Man erkennt das deutlich beim Differenzieren stark gefärbter Schnitte mit den obigen Konzentrationen. Dabei entsteht eine rot bis rotviolette Lösung, obwohl der tiefblaue Schnitt sich allmählich entfärbt.

Die einzelnen Modifikationen stehen untereinander in einem gewissen Gleichgewichte. Es neigt mehr zu der feineren Zerteilung bei Äthyl- und Propylalkohol, während es z. B. 50 proz. Methylalkohol wie Wasser mehr die blaue gröber disperse Phase begünstigt. Noch besser zur Peptisation eignen sich 10 proz. Salmiakgeist und 15 proz. Natronlauge. Der gesamte Farbstoff löst sich in ihnen unter Bildung einer tiefroten bis rotvioletten Flüssigkeit. Schwächerer Ammoniak kann das nicht, er ergibt nur eine Blaufärbung.

C. Trennung durch Diffusion und Ultrafiltration.

Bekanntlich bewegen sich verschieden große Teilchen verschieden rasch. Wir sahen bei der Lösung schon das geschwindere Diffundieren der roten Lösungen. Trägt man auf 10 Proz. Gelatine eine wässerige Lösung auf, so kann man die Trennung in gelbrote und rotviolette Zonen leicht erkennen, während die Blaufärbung zurückbleibt[15]). Die groben Anteile bleiben zurück. Ähnliches gelingt beim Anfärben von Schnitten zu beobachten. Am leichtesten ist das durch verschieden langes Tingieren von trocken eingelegten Schnitten aus Samen von Strychnos Nux vomica zu zeigen. Diese haben sehr dicke Wandungen aus Mannanen, ohne daß Tüpfel das Bild stören[16]). Die rote Färbung eilt der blauen voraus.

Die Trennung durch Ultrafiltration von Oxaminblau hat bereits Czaya vorgenommen und die einzelnen Fraktionen überzeugend dargetan[20]).

D. Fraktionierte Adsorption.

Leichter läßt sich die fraktionierte Adsorption durch Zugabe von geringen Anteilen Schlemmkreide, Baryt u. dgl. dartun. Dabei kann man z. B. zu einer 1 promill. Farblösung kleine Mengen 0,1 proz. geben und nach jedesmaligem Ablaufen immer neue Mengen zufügen. Das erste Filtrat ist rotviolett, das nächste rot, darauf rosa bis farblos. Wenn man die zuerst abgetrennten blauen Anteile auf den Filtern mit 10 proz. Salmiakgeist übergießt, so erhält man peptisierte rote Lösungen. Nicht so überzeugend wirkten mehrere Lagen Filtrierpapier, Tierkohle oder Kieselgur.

[14]) H. Ziegenspeck, Mez. Arch. **39** (1928); **39** (1939); Biol. gen. **14** (1938); **14** (1939); Protoplasma **32** (1939). U. Glage, Lathyrus niger, Mez. Arch. **36** (1934). Hofer, Samenkapseln, Mez. Arch. **36** (1934).

[15]) H. Ziegenspeck, Dichroskopie und Metachroskopie. Protoplasma **35**, H. 2 (1940).

[16]) H. Ziegenspeck, Zwischenprodukte bei der Bildung verh. Membranen. Ber. Dtsch. bot. Ges. **46**, H. 7 (1931). Kühnemund, Entstehung verh. Lamellen. Mez. Arch. **34**, 462 (1932).

E. Chromatographie.

Sie ist eine Kombination von Adsorption und Diffusion und wird durch eine Filterschicht vorgenommen. Wir arbeiteten mit Talkum, Bolus alba, Schlemmkreide und Bariumsulfat, wie es für Röntgenuntersuchungen gebraucht wird. Wenn natürlich im einzelnen Unterschiede festzustellen waren, besonders im Hinblick auf die Größe der Zonen, so blieb doch immer die blaue Modifikation stark zurück. Die rotviolette Zone tritt nicht immer überzeugend hervor. Die rote Zone wird schwer adsorbiert und hinterläßt eine breite Zone. Zum Teil scheinen Anteile durchzugehen. Diese weist man am besten dadurch nach, daß man unten Zellwolle hineinstopft. Die Zellwolle färbt sich dann rot an. Der Farbstoff wird substantiv in der roten Form festgelegt.

Sehr nett kann man eine verschiedenartige Anfärbung derselben Zellwolle erzielen, indem man kleine Lagen von Zellwolle in eine schlechter absorbierende Schicht, wie etwa Talkum, einlagert. Es gelingt dann z. B. mit Bezoazurin, dieselbe Faser einmal blau, dann rotviolett, endlich blau zu färben.

Während Bolus und Baryt sehr enge Zonen erzeugen, konnten wir mit Schlemmkreide und vor allem mit Talcum albissimum sehr schöne breite Zonen erzielen.

F. Versuche mit peptisiertem Benzoazurin Standard.

Zu diesen Versuchen benutzten wir die Lösung des Farbstoffes in 10 proz. Ammoniak, die rote Farbe besaß und somit eine künstlich erzeugte rote Modifikation labiler Natur darstellte. Die Lösung ließ sich mit destilliertem Wasser weitgehend verdünnen, ohne die rote Farbe zu verlieren. Auch beim Kochen bleibt das. Übrigens kann man dieselben Versuche mit Lösungen in Natronlauge vornehmen.

Sobald man jedoch Leitungswasser, also Kalk führendes Wasser, zum Verdünnen nimmt, schlägt die Farbe in Blau um. In der Kälte erfolgt der Umschlag langsamer als beim Erhitzen. Verdünnt man die 0,5proz. Salmiakgeistlösung so weit, daß der Rotton deutlich, jedoch nicht zu dicht ist, so kann man beim Zugeben einer fünffachen Verdünnungsflüssigkeit bis zu 15 Proz. Brunnenwassergemisch einen Umschlag nach Blau sehen.

Außer in alkalischer Lösung durch Ausfällen mit zweiwertigen Ionen gelingt die Vergröberung und Bläuung auch mit Säuren, wobei selbst so schwache Säuren, wie Borsäure, zum Ziele führen.

In ammoniakalischer Lösung von 0,1 ccm der obigen Salmiakgeistlösung auf 5 ccm gelang es mit halbgesättigtem NaCl beginnende Bläuung, mit dreiviertelgesättigtem tiefblaue Färbung und mit ganzgesättigtem Fällung zu erzielen. 10 Proz. $CaCl_2$ brachte Umwandlung hervor. Besonders intensiv wirkte 1 Proz. $Ba(NO_3)_2$. Diese und andere Versuche mit Elektrolyten zusammenfassend, kann man die Analogie der drei Farbstoffe in künstlich erzeugter roter Modifikation mit Kongorubin erklären.

Läßt man Lösungen von roter Modifikation in Alkoholen eintrocknen, so bleibt immer ein Teil als rote Körnchen neben vergröberten blauen erhalten. Beim Abdunsten der roten Ammoniaklösung findet sich, wenn der Versuch unter dem Deckglase stattfindet, außen ein blauer Ring. Innen jedoch bleibt immer eine gewisse Anzahl roter Flecken erhalten. Es verdichten sich zwar die Überzahl der Micelle, doch erhält sich ein Anteil.

G. Farbstriche zur Erzeugung von Stabmicellen.

Hierzu zerreibt man unter kräftigem Drucke eine kleine Probe zwischen gekreuzten Objektträgern, indem man immer in derselben Richtung hin und herfährt. Das erzeugt feine gleichgerichtete Farbstriche. Nicht bei allen Farben geht das leicht, z. B. bei Oxaminblau, andere, wie die Benzoazurine, lassen leicht gute Striche erhalten. Die Striche bedeckt man mit etwas Balsam und einem Deckglase und untersucht über dem Polarisator mit dem Mikroskope.

Deutlich ist der Dichroismus II tiefblau, $\perp$ farblos. Strittig bleibt dabei allerdings, ob die Stäbchenform in den Farbstoffen an sich vorliegt, oder ob die Teile in diese gebracht wurden.

Bei den substantiven Farbstoffen, die kristallisieren, gelang es Ambronn[17]), den gleichen Dichroismus aufzufinden, wie er den damit gefärbten Fasern eignet. Bei unseren Farben gelang das Kristallisieren nicht. Doch macht die gestreckte Molekülform des Benzidins[18]) die Stäbchenform als natürlich gegeben mehr als wahrscheinlich.

Ambronn ließ nun Farbstoffe auf in einer Richtung polierten Glasplatten eintrocknen und erzielte ebensolchen Dichroismus wie mit dem Ausstreichen eintrocknender Farbstoffe. Die Wiederholung gelang ebenfalls bei unseren Far-

[17]) Freundlich und Oppenheimer, Ber. Dtsch. chem. Ges. **58**, 147 (1925). H. Ambronn, Ber. Dtsch. bot. Ges. **1888**. H. Neubert, Kolloid-Beih. **20**, 244 (1925).

[18]) R. Kuhn, Liebigs Ann. Chem. 455; Chem. Zbl. **1927** I, 81.

ben. Demnach dürfte der Dichroismus in der Stäbchengestalt des Farbstoffes bzw. seiner Micelle liegen.

H. Dichroitische metachromatische Färbungen.

Aus den bisherigen Versuchen dürfte mit Sicherheit entnommen werden, daß die drei Farbstoffe in je drei miteinander verbundenen Modifikationen vorliegen. Die gröbsten Teile sind blau, die mittleren blauviolett, die feineren rot gefärbt. Die Teilchen lassen sich stabförmig anordnen, ja die Teilchen sind an sich stabförmig. Wir beobachten einen Längsdurchmesser mit blauer Grobkornfarbe und einen Querdurchmesser mit farbloser Eigenschaft. Es muß nun möglich sein, mit dieser Lösung, die ja alle Modifikationen führt, von Anfang an verschiedenartige Färbungen verschieden dichter Zellulosen zu erzielen, indem sich in die grobporigen Wände die groben Teilchen und in die feinporigen nur die feinen ein- bzw. anlagern.

Bereits Frank Schwarz[19]) hat diese metachromatische Färbung in die botanische Anatomie eingeführt, sie wurde weiterhin durch Czaya[20]) und in ausgedehntestem Maße durch mich und meine Schüler[21]) zur Erforschung der Membranen verwandt. Es dürfte sich erübrigen, auf diese Dinge hier noch weiter einzugehen.

Meine Farblösungen enthielten 1 Proz. Farbstoff, 2 Proz. Glaubersalz und etwas Thymol zum Konservieren. Es empfiehlt sich, die Lösungen zur Stabilisierung der Gleichgewichte der einzelnen Phasen etwas stehen zu lassen. Um eine möglichst natürliche Gestalt der aufgehellten Gewebe zu bewahren, empfiehlt sich die Einbettung zu Dauerpräparaten über Härtosol 50 Proz., 90 Proz., 100 Proz. in Euparal vorzunehmen. Es bietet dieses vor Balsam den Vorteil, daß nicht eine so extreme Entfernung des Alkohols nötig wird.

Die zu erzielenden Färbungen sind nun ausgesprochen dichroitisch. Die der grobporigen Membranen (also Amyloid bis Zellulose) II blau, ⊥ farblos, die der feinporigen Membranen (dichte Zellulosen und Holz) II rotviolett bis rot, ⊥ farblos. In verkorkten und kutinisierten, also sehr dichten Membranen beobachtet man rötliche und gelbe Färbungen. Ob das auf eine ganz feindisperse Phase zurückzuführen ist, möchten wir fragen.

[19]) Frank Schwarz, Metachromatische Färbung pflanzlicher Zellwände durch substantive Farbstoffe. Ber. Dtsch. bot. Ges. **42**, 21 (1924).

[20]) A. Czaya, Analyse der metachromatischen Färbung. Ber. Dtsch. bot. Ges. **48**, 100 (1930).

[21]) H. Ziegenspeck und Schüler, siehe Nr. 15 und 16.

Bei diesen dichroitischen Färbungen handelt es sich vielleicht um zwei verschiedenartige Arten. Die blauen Färbungen der gröberporigen Wandstoffe sind durch Einlagerung stabförmiger Farbmicelle entstanden, die im Längsdurchmesser Grobkornfarbe aufweisen. Auch bei den außen angelagerten „lackierten" Färbungen handelt es sich um gerichtet angelagerte grobe Stäbchen. Bei einem Teile der roten Färbungen kann es sich um feinere Stäbchen handeln, welche die Micelle der Fasern gerichtet anlagern, dann sind auch die Farbstoffstäbchen die Ursache des Dichroismus, jedoch in anderen Fällen können es auch bereits feinste Farbstoffteilchen, ja sogar Moleküle sein, die aber ebenfalls gerichtet angelagert sind. In diesem Falle wirkt schon die Fasermicelle mehr. Ganz nach Art des Jodes sind solche Färbungen nie, weil alle substantiven Farben mehr oder minder gestreckte Teile und Moleküle aufweisen. Wir beobachten daher auch bei sehr lockeren Wandungen immer eine dichroitische Färbung.

Beim Benzoazurin vermuten wir zweierlei rote Modifikationen, eine indifferente, mehr molekular gelöste und eine mehr labile, vergröberbare. Schon Czaya konnte echte Färbung mit seinen Ultrafiltraten erzielen. Bei unseren Chromatographieversuchen gelang es uns, auch wenig dichte Fasern in der roten Farbe zu färben, die durch Schlemmkreide, Baryt und Talkum nicht zurückgehalten war. Die Färbung war völlig dichroitisch II rot, ⊥ farblos. Eine Vergröberung hatte also nicht stattgefunden, auch wenn man in Euparal überführte.

Andere Ergebnisse erzielten wir mit peptisierten, also künstlich roten Farblösungen. Eine Aufschwemmung von Benzoazurin Standard in 96 Proz. Alkohol wurde auf 50 ccm mit 3 Tropfen Natronlauge versetzt. Der größte Teil des Farbstoffes wurde peptisiert und nunmehr rot im Alkohol gelöst, der sonst nur kleine Mengen herausnimmt. Färbt man mit dieser Lösung Ramiefasern, so färben sie sich rot dichroitisch an. Wenn man aber diese Fasern in Euparal überführt, dann schlägt die Rotfärbung in Blau um.

Beim Färben von Ramie mit der obigen Salmiakgeistlösung erhielt ich ebenfalls eine Rotfärbung, wenn ich die Luft abschloß. Beim Auswaschen in Wasser wurde die Farbe mehr rotviolett und behielt den Ton bis in Härtosol 100 Proz. Sobald man in Euparal bringt, erfolgt Bläuung.

Nimmt man das Färben in offenen Blockschälchen vor, so wird die Färbung von Anfang an blau. Dieses Verhalten erinnert an die Umfärbung der Gold- und Silberfasern in Balsam.

Aus den noch labileren rotvioletten Lösungen in 50 proz. Alkohol erhält man direkt Blaufärbung. Die Koniferenfaser färbt sich dagegen rot.

Es ist also die Faser an sich imstande, aus der labilen roten Modifikation unter Umständen unter Vergröberung die Blaufärbung anzunehmen.

Das Verhalten dieser Farbstoffe erweckte in mir die Hoffnung, einige andere Substantive aufzutreiben, die ähnlich metachromatische Färbungen ermöglichen. Eine Erkundung bei der Farbstoffstelle der I.G. spielte mir deren Textilfaserprüfmethode[22]) in die Hände. In dem kleinen Heftchen ist eine Methode zu finden, die koloristisch Vistra und Baumwolle zu unterscheiden gestattet. Der dazu verwandte substantive Farbstoff ist:

VI. Diaminfeldgrau KG.

Zuerst unternahm ich wieder die Beobachtung der Lösung von kleinen Pulverproben. Dabei kann man sehr verschiedene Anteile beobachten: gelbe sehr leicht lösliche, braune, rotbraune, blaue und endlich violette schwerer Löslichkeit. Dieses Bild läßt sofort den Verdacht aufsteigen, daß man es mit einem Gemenge zu tun habe. Das aber kann ich mit meinen Hilfsmitteln nicht entscheiden.

Der Diffusionsversuch in 10proz. Gelatine ließ deutlich gelbe und braune, leichter vordringende Teile von anderen in ihrer Summe grauen trennen, die schwer oder nicht eindrangen[23]). Mit Hilfe des fraktionierten Filtrierens gelang es sehr gut, die Komponenten zu trennen. Mit viel Kreide fällt man alles andere als gelbe Farbteilchen aus. In verdünnter Salzsäure löst sich dann das Adsorbat tiefviolettbraun. Bei Zugabe mittelmäßiger Kreidemenge bekommt man braune, bei noch geringerer braunviolette Filtrate.

90 proz. Alkohol löst nur wenig braungelb. Der Rest auf dem Filter löst sich in 70 proz. Alkohol teilweise braun. Der Rest färbt sich teilweise lösend in 45 proz. Alkohol violettbraun. Endlich ergibt Wasser eine violette Lösung.

Während sich der ganze Farbstoff in Wasser fast schwarzgrau löst, gibt 10proz. Salmiakgeist violettbraune, 5proz. NaOH braune Töne. Eine Umänderung etwa durch Vergröberung mit Bariumnitrat, Kochsalz od. dgl. mißlang. Nur mit NaOH kann man violett- bis rotbraune Fraktionen in rotviolette überführen.

Die Chromatographie mit Schlemmkreide erzeugt oben eine große schwarzgraue Zone. Darunter liegt eine violette. Nach unten folgt ein rotbrauner Ring. Hierauf erscheint eine blaue Zone, die von einer mehr braunen gefolgt wird. Endlich kommt eine große hellbraune Färbung des ganzen Rohres. Es würde nun zu weit gehen, die Ergebnisse mit Bariumsulfat, Bolus alba und Talkum im einzelnen zu schildern.

Die Färb-Versuche ergaben sehr gut dichroitische Schwarzfärbung mit manchen Amyloiden. Graubraun zieht auf lockere Kollosen auf. Braune Töne erhalten Kollosen und Zellulosen. Dichte Holzmembranen erscheinen nur hellgelb. Alle diese Färbungen sind II gefärbt, ⊥ farblos. Offenbar ist bei den grobdispersen Anteilen oder Farbstoffen eine Stäbcheneinlagerung gegeben, bei den anderen ist wieder die Reihe von den feinen Körnern bis zur molekularen Adsorption gegeben. An dieser Stelle möchte ich nicht auf das Siriusgrau eingehen, welches ebenfalls stark metachromatische Färbungen dichroitischer Natur ergibt. Wir haben zwar ebenfalls solche Trennungsversuche durchgeführt, aber ich möchte da ebenfalls nicht den Verdacht, ein Gemenge in Händen zu haben, ausschließen. Die Behandlung würde nichts Neues erbringen.

Es war nun noch einmal nötig, mit molekular gelösten Substanzen zu arbeiten.

VI. Benzidin als Beispiel einer gerichteten Moleküladsorption.

Durch die Untersuchung von R. Kuhn[24]) ist es bekannt, daß das Benzidin eine gestreckte Gestalt besitzt.

Es war zudem bekannt, daß es an die Fasern adsorbiert wird[25]). Es ist somit ein Beispiel für eine molekulare Adsorption. Wir lösten reines Benzidin in Essigwasser. 24 Stunden lang adsorbierte Ramiefaser dasselbe. Durch Auswaschen mit Essigwasser wurde der Überschuß des nicht absorbierten Benzidins entfernt. Nach gründlichem Abspülen in Wasser zum Entfernen der Hauptmasse der Säure, legte ich in $NaNO_2$-Lösung ein und säuerte unter Eiskühlung mit verdünnter Salzsäure vorsichtig an. Es erfolgte nun ein Diazotieren der beiden NH_2-Gruppen. Nach Auswaschen wurde mit Betanaphthol in NaOH gekoppelt. Ohne daß die Lösung eine Färbung aufwies, war also die Faser aus dem adsorbierten Benzidin heraus gefärbt worden.

[22]) Textilfaserprüfmethoden I. G. Farben.
[23]) Siehe Fußnote 15.
[24]) Siehe Fußnote 18.
[25]) Zitiert nach Richter, Anschütz, 12. Aufl., II. Bd., 2. Hälfte, S. 542.

Nach Einbetten in Kanadabalsam konnte ich eine ausgesprochene dichroitische Färbung feststellen, II tiefrot, ⊥ farblos. Man kann das wohl als einen Beweis für eine gerichtete Adsorption eines Moleküles auffassen. So interessant die Theorie der Bindung an sich wäre, sie würde uns zu weit abführen. Andererseits ist eine solche dichroitische Färbung auf Grund der Adsorption eines Moleküles sehr interessant, weil sie zeigt, daß die Moleküle bereits eine verschiedene Färbung in verschiedenen Richtungen haben. Wir verstehen daher manche Regeln der Farbstoffsynthese, die eine Vertiefung des Farbtones bei Verlängerung des Moleküles kennen.

VIII. Substantive Farben.

Für eine größere Zahl von substantiven Farben, die ja alle ± gestreckte Moleküle besitzen, ließ sich eine gerichtete Adsorption zeigen[26]). Alle diese Färbungen erwiesen sich stark dichroitisch II farbig, ⊥ farblos. In einigen Fällen fand sich ⊥ schwach gefärbt.

Den in der Literatur zu findenden Fall von Magdalarot, der II farblos, ⊥ rot ist, konnte ich nicht auffinden. Zudem ist das alte Magdalarot nicht mehr erhältlich, und der neue, unter diesem Namen gehende Farbstoff ist II gefärbt, ⊥ farblos. Wir fanden auch eine Reihe von Farben, die so grobdispers waren, daß sie nur in verhältnismäßig wenig dichte Wandungen eindrangen. Daneben aber trafen wir eine ganze Reihe von Substantiven an, welche alles gleichmäßig färbten. Als Beispiel für verhältnismäßig grobdisperse Farben führen wir Isaminblau Standard und Dianilblau G an.

Etwas interessanter dürften aber schon die Fälle sein, welche in ⊥-Stellung nicht farblos, sondern einen schwachen Farbton aufweisen. Es scheint also das Farbmicell eine gewisse Ausdehnung in der Breite zu besitzen. Es besteht nun häufig eine Beziehung zu den Strichen, auch diese zeigen häufig, besonders wenn sie etwas dicker ausfallen, in der schmalen Richtung Färbung. Wir stellen die Ergebnisse in Tabelle II zusammen.

Tabelle II.

	II Ramiefaser ⊥		II Dünner Strich ⊥		II Dicker Strich ⊥	
Thiazinrot Standard .	rot	farblos	rot	farblos	blaurot	gelbrot
Brillantreinblau 8 G. .	blau	himmelblau	blau	himmelblau	tiefblau	hellblau
Diaminblau Standard .	tiefblau	himmelblau	blau	farblos	tiefblau	blau
Chrysophenin	gelb	farblos	braungelb	hellgelb	gelb	weiß
Isaminblau Standard .	blauschimm.	farblos	—	—	dunkelblau	hellblau
Siriusgelb RK	gelb	farblos	—	—	tiefgelb	hellgelb
Benzoechtscharlach . .	rot	farblos	—	—	tiefrot	hellrot
4 BA			weniger dichte Fasern			
Siriusgrün G	gelb	farblos	grün	hellgelb	grüngelb	gelbgrün

Besonders zu beachten ist der letzte Farbstoff, der in der dichten Faser dieselbe Farbe in der Längsrichtung aufweist wie in der Querrichtung bei weniger dichter Faser. Auch die Striche zeigen Ähnliches. Es ist das gewissermaßen ein Gegenstück zu den Goldfasern.

Ein weiterer ähnlicher Fall ist bei Benzoätzgrün B zu beobachten. Die Ramiefaser war II blaugrün, ⊥ weißgelb. Indem wir überzeugt sind, daß bei weiteren Versuchen sich noch mehr solche Fälle auffinden lassen, möchten wir betonen, daß offenbar ein Teil der Farbwirkung auf der Größe der Teilchen beruht, ein anderer Teil jedoch natürlich auf den Farben selber.

IX. Wechsel der Farben bei anderen Farbstoffen.

Eines der bekanntesten Beispiele für den Wechsel des Farbtones beim Betrachten über dem Nikol ist die Färbung der Ramie mit Methylenblau. Nach den Untersuchungen von Czaya[27]) ist das Methylenblau echt gelöst. Das Molekül ist aber, wie das Betrachten der Formel zeigt, ziemlich breit. Es wirkt hier also ± die Längsausdehnung und Breitenausdehnung des Moleküles. In II erscheint die Ramiefaser violettblau, in ⊥ grünlichblau. Untersucht man Färbungen von weniger dichten und dazu gestreut micellaten Fasern, so beobachtet man keinen Dichroismus. Es ist aber wieder kennzeichnend, daß die Längsachse den tieferen Farbton zeigt. Das schwach kolloid sich lösende, also kleine Micellen bildende Safranin besitzt ebenfalls eine etwas breite Form des Moleküles. Wir sehen wieder bei der unge-

[26]) Siehe Fußnote 15.

[27]) A. Czaya, Über das Verhältnis von Membranen von Pflanzenhaaren zum organischen Farbstoff. Planta **10** (1930). Über metachromatische Färbung von Pflanzengeweben, I. Substantive Farben. Planta **11** (1930); II. Basische Farben. Planta **24** (1935).

streuten, dichten Ramie einen Dichroismus II blaurot, ⊥ gelbrot, der weniger dichten gestreuten Fasern fehlt.

Unter den ± gestreckt molekularen Azofarbstoffen haben beim Bismarckbraun die Ramiefasern wie auch die Striche Dichroismus II tiefbraun, ⊥ hellbraun. Der Stoff ist echt gelöst.

Beim Kresylviolett extra metachromatisch verhalten sich Ramiefasern und Striche dichroitisch II blauviolett, ⊥ rotviolett. Gestreute, weniger dichte Membranen lassen das vermissen.

Noch mehr gilt das Ausbleiben von Dichroismus bei den Triphenylmethanfarben, die ein dreiteiliges Molekül aufweisen. Die dichtere ungestreute Ramie läßt eine dichroitische Färbung bei Pyoktanin II blauviolett, ⊥ rotviolett, Fuchsin II blaurot, ⊥ gelbrot auftreten. Kennzeichnenderweise erweisen sich Striche im gleichen Sinne dichroitisch, z. B. Pyoktanin II blauviolett, ⊥ rotviolett.

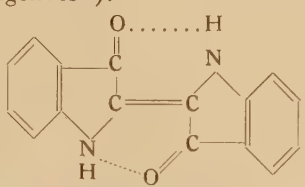
Wir können bei den anderen, nicht so streng gerichteten Farbstoffen ebenfalls einen Dichroismus der Striche und der ungestreuten Fasern feststellen. Hierbei ist der mehr blaugerichtete Farbton der der Längsausdehnung. Jedoch pflegen die Fadenmoleküle und Micellen zu fehlen und sind daher die Farbunterschiede nicht so schlagend.

Eine interessante Stellung nehmen die Küpenfarbstoffe in der Färberei ein. Die an sich unlöslichen Farbstoffe werden in eine lösliche Form gebracht. Diese wird zum Färben benützt. Die Farben werden hierzu durch Reduktionsmittel (heute zumeist Hydrosulfit) in eine sauerstoffärmere Form gebracht, welche sich in Alkali löst. Durch Sauerstoffzutritt bildet sich die Farbe wieder zurück und haftet nun unlöslich und echt auf und in der Faser. In vielen Fällen muß das ein Abbild der Hohlräume der Fasern, gewissermaßen ein Bild der Intermicellarräume sein.

Als ersten nehmen wir den

X. Indigo.

Das Bild der Formel ist nach der neuesten Ansicht folgendes[28]):



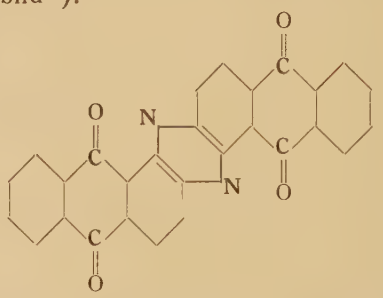
Das Molekül hat damit eine etwa plattenförmige Gestalt. Die Micellen sind daher nicht als Fadenmicellen, sondern als Plättchen zu erwarten. Feine Striche lassen sich gut herstellen und haben keinen ganz scharfen Dichroismus II dunkelblau, ⊥ hellblau.

Die Färbungen wurden wie üblich mit der gelben Küpe vorgenommen. Ich wusch in dünnem Hydrosulfite aus. Die dichten, wenig gestreuten Fasern, wie Ramie, Hanf, Vistra, Baumwolle, zeigten deutlich einen Dichroismus II dunkelblau, ⊥ hellblau. In weniger dichten und noch dazu gestreuten Wänden nahm ich nichts dergleichen wahr. Außer dem bekannten natürlichen Indigo haben wir kein anderes Indigoid untersucht.

Die führende Rolle unter den Küpenfarbstoffen führen die

XI. Indanthrene.

Wenn auch unter dem Namen Indanthren andere echte Küpenfarbstoffe verstanden werden können, so leiten sich doch die meisten vom Indanthren selber ab. Betrachten wir dessen Molekülbild[29]):



so ersehen wir, daß da kein Fadenmolekül, sondern ein Plattenmolekül vorliegt. Die Micelle und Kristalle sind daher nicht von strengem Dichroismus zu erwarten.

Indem wir auf die genauen Färbvorschriften der I.G. hinweisen[30]), weisen wir auf die Reduktion in Aufschwemmung in NaOH mit Hydrosulfit hin. Man benützt zum Einstellen Indanthrengelbpapier, das bei Überschuß von Hydrosulfit blau wird. Die Farben werden in gelöster Form meist ziemlich fest adsorbiert, so daß man in Wasser mit etwas Hydrosulfit auswaschen kann. An der Luft oder in dünner Wasserschicht nimmt man die Autoxydation vor.

Der Einfachheit halber haben wir die Kunstseide und Baumwollstränge den Musterbüchern entnommen. Die Ramiefasern haben wir selber gefärbt.

[28]) Richter, Anschütz, 12. Aufl., III. Bd., S. 79, Indigo.

[29]) Richter, Anschütz, 12. Aufl., II. Bd., 2. Hälfte, S. 711, Indanthrene.

[30]) Indanthrenfarbstoffe auf Baumwolle, Grundfarben I. G. Farben 1198,135. Indanthrenfarbstoffe auf Kunstseidestrang I. G. Farben 33 D, 1928.

Tabelle III.

Indanthren-	II Kunstseide	⊥	Diff.-Wert	II Baumwolle	⊥	II Ramie	⊥
brillantviolett RK	blauviolett	rotlila	4	blauviolett	rotlila	blauviolett	rotlila
brillantrosa R Teig	blaurot	rot	2	blaurot	rot		
rotviolett RRK	blaurot	rot	2	blaurot	rot		
schwarz B 3	blauschwarz	graubraun hell	3	blauschwarz	graubraun		
bronce RG	braungelb	goldgelb	4	braungelb	hellgelb		
gelb RK	grüngelb	goldgelb	2—1	kaum Unterschied			
braun G	dunkelbraun	hellbraun	2	dunkelbraun	hellbraun	dunkelbraun	hellbraun
braun 3 R	rotbraun	hellbraun	4				
korinth	Blauton	Rotton	3	Blauton	Rotton		
blau 5 G	tiefblau	blau	1	tiefblau	blau	himmelblau	farblos
grün GG	tiefblaugrün	hellmoosgrün	4	tiefgrün	moosgrün		
grün BB	blaugrün	grünblau	2	kaum unterschieden			
brillantgrün B			2			blaugrün	grün
gelb 7 GK			2			tiefblau	gelb
brillantgrün GG			2			blaugrün	gelbgrün

Die Ergebnisse zeigen nie einen ausgesprochenen (II Farbe, ⊥ farblos) Dichroismus, was bei der Breite der Moleküle nicht zu erwarten war. In der II-Stellung haben wir überall die dunkleren und auf Blau gehenden Farben, also die Grobkornfarbe, in ⊥ dagegen die mehr auf Rot und Gelb gehenden, helleren Feinkornfarben. Wir möchten ein Überlagern der Größenfarben auf die durch die Konstitution gegebenen Farben annehmen. Eine Reihe von Färbungen mit gestreuten und weniger dichten Membranen ließ allen Dichroismus vermissen.

Eine gewisse Ähnlichkeit mit den Indanthrenen haben die

XII. Anthrasolfarben.

Bezüglich der Einzelheiten verweisen wir wieder auf die Musterkarten der I.G.[31]).

Die Farben sind in Wasser löslich, und wir brauchen keine Reduktion. Entwickelt wird mit $NaNO_2$. Wir haben wenig gefärbt und beschränken uns auf die Vistrafasern aus den Musterbüchern.

Tabelle IV.

Anthrasol-	II	⊥	Differenz
brillantviolett I 4 R	schwach blauviolett	stark rotlila	4
violett ARR	stark blauviolett	schwach rotlila	4
grau I BL	starkblaugrau	schwach braungrau	4
braun I BR	rotbraun	schwach grau	4
AZG	grünviolett	blauviolett	1
blau AGG	grünblau	blau	1
olivgrün I B	blaugrün	gelbgrün	3
grün I B	grünblau	grün	3
rot IFBB	blaurot	rot	3
goldgelb I RK	grüngelb	gelb	2

Auch hier könnte man dasselbe hinschreiben wie bei den Indanthrenen.

Bei den Indanthrenen und Anthrasolfarben ist also ohne Zweifel der Einfluß der Stäbchenregel gegeben, wenn es sich hier auch mehr um Plättchen handeln dürfte. Es lag daher nahe, die Striche vorzunehmen. Daß das nur bei Indanthrenen ausführbar ist, weil die Anthrasole nicht in Farbform vorliegen, liegt in der Sache:

Indanthren-	II	Strich	⊥	Differenz
brillantviolett	schwach blauviolett		stark rotlila	4
grün 2 G	blaugrün		moosgrün	4
braun G	tiefbraun		hellbraun	4
rot 5 G	gelbrot		tiefrot	2
gelb	dunkler gelb		heller gelb	1

[31]) Anthrasolfärbungen auf Viskose, Kunstseide Agfa, I. G. Farben 1940.

Wir sehen bei den Strichen analoge Verhältnisse wie bei den Fasern.

Eine ganze Reihe von Indanthrenen haben im nicht oxydierten Zustande eine andere ausgesprochene Farbe. Die Fasern haben aber diesen Farbton bereits adsorbiert. Es war daher von Interesse, den Dichroismus dieser Farbmodifikation zu studieren. Wir benützten hierzu die Ramiefärbung mit Indanthrenbrillantviolett RR. Man beobachtet die Fasern in Hydrosulfitlösung. Die Faser zeigte einen ausgesprochenen Dichroismus II rot, ⊥ hellbraun. Es hatte also eine gerichtete Adsorption des Farbstoffes bereits in der Reduktionsform stattgefunden.

Zusammenfassung.

Den Ausgangspunkt bildete die Erfahrungstatsache, daß in Metallsolen die Grobkornfärbung die mehr dem Grün, Blau, Violett genäherte, die Feinkornfärbung die dem Rot, Braun, Orange, Gelb, Farblos genäherte ist. Auch bei Farbstoffen gilt diese Regel, nur überlagert die Kornkomponente die Eigenfarbe.

Bei Fibrillarkolloiden und Fasergestalt haben wir einen großen Durchmesser mit Grobkornfarbe und einen kleinen bis minimalen Durchmesser mit Feinkornfärbung oder Farblosigkeit. Da in den Fasern die eingelagerten Teilchen Faser-, Stäbchen- und Plättchengestalt annehmen müssen, so sind sie ebenso dichroitisch wie die Ausstriche der Farben. Die Wirkung des polarisierten Lichtes ist die Ausschaltung der einzelnen Komponenten, wir sehen bei II-Stellung der Fasern die Grobkornfarbe, bei ⊥ die Feinkornfarbe.

Außer diesem Stäbchendichroismus gibt es die gerichtete Anlagerung fadenförmiger Moleküle oder die Streckung andersgearteter Moleküle durch dichte, ungestreute Fasern. Auch das muß einen Dichroismus erzeugen. Bei II-Stellung muß die Farbe des ganzen Moleküles erscheinen, bei ⊥ die der Breitseite oder infolge unendlicher Feinheit keine.

Als dritte Art des Dichroismus erscheinen die Jodfärbungen. Die Micellen werden zu festen Lösungen, die stabförmige Teilchen darstellen, also eine Grobkorn- und Feinkornfarbe aufweisen.

Die metachromatische Färbung beruht auf der Größe der eingelagerten und einlagerbaren Teilchen.

Metachromasie und Dichroskopie sind somit die Auswirkungen des Polychroismus.

* * *

Zum Schlusse möchte ich Herrn Prof. Wo. Ostwald für die Überlassung von Literatur und Farbstoffen danken. Der Firma Aktienbleiche Augsburg und ihren Chemikern sei Dank für die Überlassung von Farben ausgesprochen.

Aus dem Laboratorium für Pflanzenphysiologie der Universität Bukarest, Rumänien.

Über die Entstehung und die Umkehr gewisser Oberflächen-Strukturen von Algen-Zoosporen.*)

Von E. C. Teodoresco und E. Angelescu (Bukarest, Rumänien).

(Eingegangen im August 1941)

Der eine von uns hat in zwei vorangegangenen Mitteilungen[1]) gezeigt, daß Zoosporen von Algen unter gewissen Bedingungen in der Lage sind, auf Oberflächen Strukturen bilden zu können, die wurmähnliche Gestalt mit verschiedener, öfters verzweigter Umrandung besitzen. Charakteristisch für diese Figuren ist der Umstand, daß die Ränder der wurmartigen Gebilde gleichlaufend und auch parallel zu denen benachbarter Figuren liegen[2]). In den Fig. 1, 2, 3, 4 und 5 sind einige Bilder dieser seltsamen Strukturen gezeigt.

Diese Anordnungen stellen zuweilen grüne Muster auf ungefärbtem Untergrunde dar (Fig. 1 und 2), zuweilen ist aber auch umgekehrt der Untergrund grün, während die Würmchen farblos sind, Fig. 3, 4 und 5[3]). Wir haben sehr oft eine Umkehr dieser Zoosporenansammlungen beob-

*) Übersetzt von K. Hoffmann (Leipzig).

[1]) E. C. Teodoresco, I. Sur les mouvements d'agglomération et de dispersion des zoospores d'Algues. Ann. des Sci. natur., Botanique, XX. Serie, **20**, 261—420 (1938). II. Sur le nature biophysique des phénomènes d'agglomération des zoospores d'Algues. Ann. Sci. de l'Université de Jassy, Section II, **27**, 435—579 (1941).

[2]) Vgl. z. B. E. C. Teodoresco, loc. cit., Abhandlung I Fig. 153—160, 168—169, 173—174, und Abhandlung II, Fig. 153—161.

[3]) Die Seite der Figuren, die mit einem + bezeichnet ist, entspricht der nach dem Fenster gerichteten Seite des Gefäßes, während die mit — bezeichnete Seite nach dem Inneren des Laboratoriums gerichtet war.

achtet. Dabei bildete sich in allen Fällen, wo eine Umkehr des Zoosporenmusters gefunden wurde, immer zuerst die Figur mit dem gefärbten Muster aus (Fig. 1, 2), die schon früh am Morgen erschien (siehe auch Fig. 156 der Abhandlung I), und dann folgt die Anordnung mit zusammenhängendem Untergrund (Fig. 3, 4 und 5 und Fig. 157 der Abhandlung I), wo in den wurmartigen Figuren keine Zoosporen mehr zu finden sind.

Fig. 1

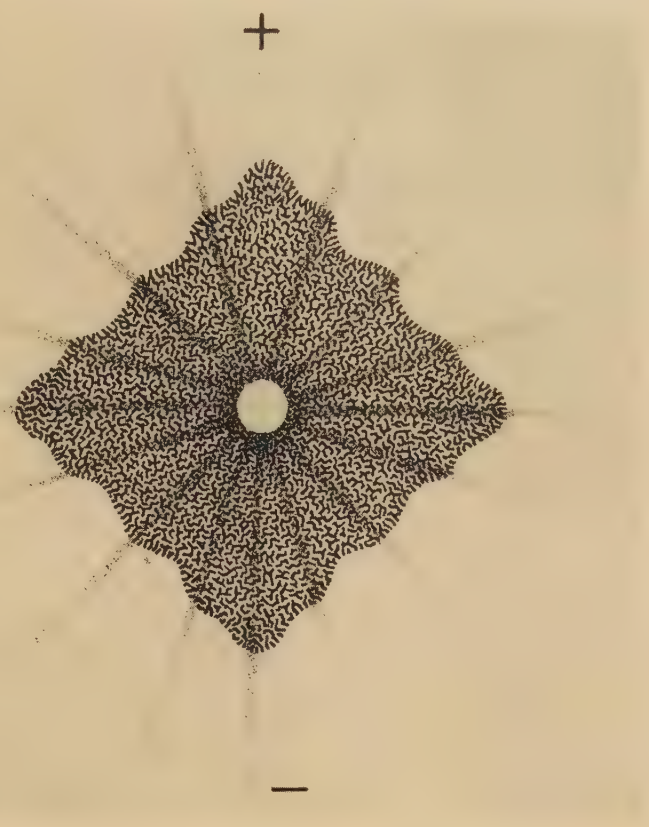


Fig. 2

Diese Muster bilden sich nie im Inneren der Flüssigkeit, sondern immer an Grenzflächen, an der Grenzfläche flüssig/gasförmig der freien Oberfläche, zuweilen, aber sehr viel seltener, auch am Boden des Gefäßes, an der Grenzfläche flüssig/fest aus.

Die Sporen, die an die Oberfläche kommen, sei es zufolge ihrer Eigenbewegung, sei es auf Grund von Strömungen der Flüssigkeit, bleiben dort sozusagen gefangen und bilden eine dünne Oberflächenschicht. S. Mudd und E. Mudd[4]) haben wiederholt auf diesen Vorgang hingewiesen, den sie einen „Interfacial trapping mechanisme" nennen; aus ihren geduldigen und sorgfältigen Untersuchungen geht hervor, daß die Bakterien nicht durch Molekularkräfte in die Grenzfläche hineingezogen werden; sie geraten vielmehr durch ihre Eigenbewegung und durch Strömungen dort hinein. Auch wäre eine derartige molekulare Anziehungskraft über so große schon mikroskopisch wahrnehmbare Strecken gar nicht zu erwarten, da sich die Molekularkräfte nur über Entfernungen, die in der Größenordnung von 10^{-8} cm liegen, bemerkbar machen können[5]). Die Existenz dieser dünnen Schicht von Zoosporen an der Oberfläche des Wassers beruht auf der Wirkung der Oberflächenenergie, das heißt auf der gleichen Ursache, auf die auch die Adsorption von Stoffen in den Grenzflächen zurückzuführen ist.

Sind die Zellen einmal in die Grenzfläche Wasser/Luft verbracht worden, so verbleiben sie dort so lange, bis sie von dort unter Mithilfe irgendwelcher anderer noch stärkerer Kräfte entrinnen können. S. Mudd und E. Mudd[6]) haben in einer besonderen Arbeit die Ansammlung gewisser Bakterien an der Grenzfläche zweier miteinander nicht mischbarer oder nur teilweise mischbarer Flüssigkeiten untersucht.

[4]) St. Mudd und Em. Mudd, The penetration of Bacteria through capillary spaces. IV, A kinetic Mechanism in Interfaces, J. of exper. Med. **40**, 633—645 (1924); Certain interfacial tension relations and the behaviour of Bacteria. Ibid. 646—660.

[5]) W. C. Lewis, Mc., A system of physical Chemistry I (London 1918), 10.

[6]) St. Mudd und Em. Mudd, loc. cit.

Die Teilchenansammlungen können sich über die gesamte Ausdehnung der Oberfläche erstrecken. Dies ist der Fall, wenn sie sich am Boden des Gefäßes (Grenzfläche flüssig/fest) (Fig. 1 und 3) befinden. Wenn sie sich dagegen in der freien Oberfläche aufhalten (Grenzfläche flüssig-gasförmig), dann nehmen die wurmartigen Musterungen nicht den gesamten Raum der Grenzfläche ein, sondern es bleibt immer ein gewisser Zwischenraum bis zu den Gefäßwandungen. In

Fig. 3

Fig. 4

diesem letzteren Fall bilden die Anhäufungen zuweilen erstaunlich regelmäßige Muster und Figuren, die in bezug auf die Gefäßwände und Ecken symmetrisch angeordnet sind (Fig. 2, 4 und 5).

Es sei noch hinzugefügt, daß diese mit den länglichen Flecken getupfte Oberfläche sich wie ein Ganzes bewegt. So hatte sich die Fig. 162 (Abhandlung II), die diese länglichen Flecken aufweist, gegen 8 Uhr morgens an der freien Oberfläche einer die Zoosporen enthaltenden Flüssigkeit, die sich in einer kubischen Küvette befand, ausgebildet, wo sie die Mitte der freien Oberfläche einnahm. Gegen 9 Uhr beginnt sich die ganze gemusterte Fläche in der durch Pfeile gekennzeichneten Richtung zu verschieben (Abhandlung II, Fig. 163), insgesamt, aber ohne daß innere Verschiebungen eintraten, durch thermische Konvektionsströmungen bewegt. Sie gleitet langsam, so daß gegen 10.45 Uhr die Figur an die hintere Wand (—) anstieß. Während dieser Ortsveränderung verhält sich die ganze Oberflächenfigurenschicht wie eine elastische Schicht, deren Konturen sich zwar ein wenig verändern, deren einzelne längliche Musterungen aber — wenigstens dem Augenschein nach — ihre Formen beibehalten, bis sie die hintere Wand berühren. Gegen 11.15 Uhr hatte die gestreifte Oberfläche noch das in Abhandlung II, Fig. 164 gezeigte Aussehen, während schließlich um 14.30 Uhr sich die Zoosporen gleichmäßig im Inneren der Flüssigkeit verteilt hatten.

Es erhebt sich nunmehr die Frage, durch welchen Mechanismus sich diese wurmartigen Musterungen bilden und welches die Ursachen sind, die eine Inversion dieser Ansammlungen bewirken.

Wir haben angenommen[7]), daß „diese Figuren auf Kohäsionskräfte zurückgehen" und daß die Umkehr der durch die Zoosporen gebildeten Figuren wenigstens ihrer Erscheinung nach mit der Inversion von Emulsionen eine gewisse Ähnlichkeit aufweist[8]). Die Figur von Clowes[9]), die in Fig. 39 der Arbeit von Clayton[10]) abgedruckt ist, stellt nach Beobachtungen

[7]) E. C. Teodoresco, loc. cit., Abhandl. II, 563.
[8]) Ibidem, S. 570, Fußnote.
[9]) Clowes, J. physic. Chem. **20**, 407 (1916).
[10]) W. Clayton, The Theory of Emulsions and their technical Treatment, 3. Aufl. (London 1935), 205.

am Mikroskop wenigstens schematisch sehr schön diese Umkehr von Emulsionen dar.

Obzwar diese Zoosporenfiguren in verblüffender Analogie zu denen der bei der Umkehr von Emulsionen erhaltenen Phasenumkehr stehen, darf man die Analogie nicht zu weit treiben, da diese Erscheinungen ihrem Wesen nach doch sehr verschieden sind. Bei der Umkehr von Emulsionen haben wir die in Fig. 6 gezeigten schematischen Verhältnisse vorliegen.

A stellt eine Emulsion vom Typus Öl in Wasser, B eine solche vom Typ Wasser in Öl und C schließlich stellt einen kritischen Zustand dar, bei dem es keine stabile Emulsionen der beiden Flüssigkeiten gibt.

Bei der Umkehr der Zoosporenaggregationen haben wir folgende in der Fig. 7 gezeigte schematische Darstellung:

Man könnte sagen, daß sich in der Flüssigkeit verschiedene ausgezeichnete Bereiche ausbilden (I oder II), in denen sich die Zoosporen mit Vorliebe ansammeln. Die Anordnung B stellt eine Art Negativ der Figur A dar, und wird erhalten bei einer Wanderung der Zoosporen aus dem Gebiete I ins Gebiet II. Das, was das Schema der Fig. 7 von dem der Fig. 6 unterscheidet, ist, daß die Oberflächen, die diese beiden Bereiche voneinander trennen, fast überhaupt nicht durch die Umkehr der Zoosporenanordnung verändert werden.

Zum Verständnis dieser Erscheinung muß man ermitteln I. Die Ursachen, die die anfängliche Anordnung verursachen, das ist die Frage nach den Ursachen, die in der Flüssigkeit gewisse ausgezeichnete Bereiche hervorrufen, die untereinander durch Oberflächen getrennt zu sein scheinen, und II. die Gründe, die die Wanderung der Zoosporen von dem einen Bereich in den anderen veranlassen.

I. Unter den Untersuchungen[11]), die in letzter

Fig. 5

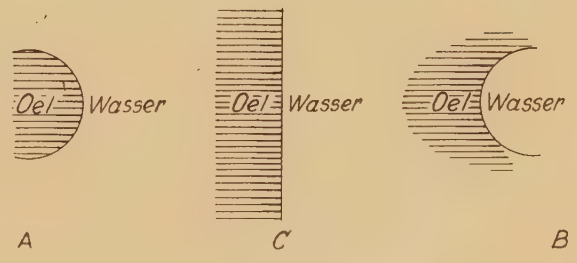


Fig. 6

Zeit über die Struktur von Flüssigkeiten und Flüssigkeitsgemischen erfolgt sind, findet man einen wertvollen Hinweis für die Suche nach den obenerwähnten Faktoren. Die Deutung der

[11]) G.W. Stewart, Physic. Rev. [2] **32**, 558 (1928); **33**, 889, 1087 (1929); **35**, 1426 (1930); **37**, 9 (1931); Trans. Faraday Soc. **29**, 982 (1933). Alfred Wesley Meyer, Physic. Rev. [2] **38**, 1083 (1931). Ross D. Spangler, Radiology **16**, 359 (1931); Physic. Rev. [2], **42**, 907 (1932); **46**, 698 (1934); Bull. Amer. phys. Soc. **9**, 23 (1934). Menke, Physik. Z. **33**, 593 (1932). Fowler und Bernal, Trans. Faraday Soc. **29**, 1049 (1933). Krishnan, Proc. Indian Acad. Sci. Ser. A **1**, 211 (1934); ibidem Ser. A **1**, 915 (1935); **2**, 221 (1935). Katzoff, J. chem. Physics **2**, 841 (1934). Carl Benz und G. W. Stewart, Physic. Rev. [2], **46**, 703 (1934). R. Gans, Physik. Z. **37**, 19 (1935). Bernal, Trans. Faraday Soc. **33**, 27 (1936). Danilov, Chem. Zbl. **1936** I, 2679. Pathasaraty, Chem. Zbl. **1937** I, 3779. W. C. Pierce und D. P. Mac Millan, J. Amer. chem. Soc. **60**, 779 (1938) usw.

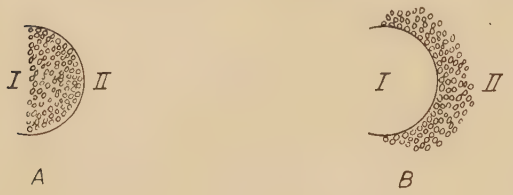


Fig. 7

Röntgendiagramme und der Lichtstreuung von Flüssigkeiten und Dämpfen in der Nähe des kritischen Punktes hat zu der Annahme geführt, daß sich in den Flüssigkeiten Molekülzusammenballungen bilden, die mehr oder weniger orientiert sind [Schwarmbildungen, cybotaktische Gruppen][12]).

Diese Molekülgruppen, die nach W. G. Stewart[13]) den cybotaktischen Zustand charakterisieren, haben eine individuelle Existenz, haben schlecht definierte Grenzen, und besitzen endlich eine Größe, die von der Temperatur und von den molekularen Kräften abhängt, und haben eine innere Regelmäßigkeit; ihre Struktur ist anisotrop.

Howard L. Bender[14]) führt den Ausdruck „Cybotaktisches Gewicht" ein für Substanzen, deren Molekulargewichtsbestimmungen nach der Siedepunktsmethode Abweichungen von mehr als 5 Proz., verglichen mit dem theoretischen Molekulargewicht, zeigen. Er beobachtet bei bestimmten Kunstharzen (auf Phenol-Formaldehydbasis), wo man das Auftreten von großen Molekülen als wahrscheinlich ansehen kann, große Abweichungen, welche zur Hypothese führen, daß es sich nicht mehr um eigentliche Moleküle im wahren Sinne des Wortes, sondern um das Auftreten cybotaktischer Gruppen handeln dürfte. Das Molekulargewicht dieser Gruppen hängt von den experimentellen Bedingungen, unter denen man diese Bestimmungen ausführt, ab. Aus diesen Untersuchungen kann man den für unsere Gesichtspunkte sehr interessanten Schluß ziehen, daß große Moleküle mehr dazu neigen, selbst in Lösung, größere cybotaktische Aggregationen zu bilden.

Zu einem ähnlichen Schluß kommen auch Speakman und Chamberlain[15]), die diese Theorie der cybotaktischen Gruppen auf Emulsionen anwenden, und feststellen, daß das Molekulargewicht der Kohlenwasserstoffe einen Einfluß auf den erhaltenen Emulsionstyp haben kann.

Auf der gleichen Ebene liegt die Feststellung von Carl Benz und G.W. Stewart[16]), daß die cybotaktischen Gruppen in Flüssigkeiten aus Molekülen ohne elektrisches Moment stabiler sind als in polaren Flüssigkeiten.

Kistler[17]) wendet die Hypothese der Cybotaxis auf die Erklärung verschiedener kolloidchemischer Erscheinungen an, wie die Stabilität lyophober und lyophiler Kolloide, die lyotropen Reihen, die Morphologie geflockter lyophiler Kolloide, die Viskosität, Thixotropie usw.

Man hat auch schon mechanische Modelle gebaut, die die Verteilungsfunktion und die Orientierung der Teilchen in einer Flüssigkeit veranschaulichen[18]).

Die Annahmen, die sich aus allen diesen Arbeiten ergeben, sind die, daß in einer Flüssigkeit oder in einem Flüssigkeitsgemisch die Moleküle nicht gleichmäßig verteilt sind, sondern daß sie mehr oder weniger orientierte Gruppen bilden. Diese Molekülschwärme bestimmen in der Flüssigkeit die Ausbildung von Bereichen, die ein kristallähnliches Verhalten zeigen.

Nach Bernal[19]) unterscheidet sich eine Flüssigkeit nur durch die Tatsache von einem kristallinen Festkörper, daß seine inneren Grenzen nicht konstant (oder nahezu konstant) sind, wie die des festen Körpers, sondern von der Temperatur und dem Druck abhängen.

In dem uns interessierenden Fall kann man die Zoosporen als die extrem großen Moleküle einer Flüssigkeit, die mit Wasser gemischt ist, annehmen. Und so, wie man hat zeigen können, daß die großen Moleküle besonders stark cybotaktische Komplexe bilden, kann man auch annehmen, daß die Zoosporen ein Modell in großem Maßstabe der in einem Flüssigkeitsgemisch sich bildenden cybotaktischen Gruppen darstellen. Diese cybotaktischen Gruppen rufen in der Flüssigkeit bestimmte Bereiche mit unterschiedlichen Eigenschaften hervor, die sich so verhalten, als ob sie durch mehr oder weniger gut ausgeprägte Oberflächen voneinander getrennt wären.

---

[12]) Der Begriff einer Schwarmbildung von Molekülen oder cybotaktische Gruppenbildung steht sehr gut bei Ornstein, Kolloid-Z. **69**, 137 (1934).

[13]) G. W. Stewart, Physic. Rev. [2], **37**, 9 (1931).

[14]) Howard L. Bender, J. Amer. chem. Soc. **61**, 1812 (1939).

[15]) Speakman und Chamberlain, Nature **130**, 274 (1932); Trans. Faraday Soc. **29**, 358 (1933).

[16]) Carl Benz und G. W. Stewart, Physic. Rev. [2], **46**, 703 (1934).

[17]) Kistler, J. physic. Chem. **36**, 2948 (1932).

[18]) Menke, Physik. Z. **33**, 593 (1932); Morell und Hildebrand, J. chem. Physics **4**, 224 (1936); Hildegard Rehaag und H. A. Stuart, Physik. Z. **38**, 1027 (1937) usw.

[19]) Bernal, Trans. Faraday Soc. **33**, 27 (1936).

Man könnte gegen diese Annahmen den Einwand vorbringen, daß nach der Theorie der cybotaktischen Gruppen die Schwarmbildung im gesamten Inneren der Flüssigkeit stattfindet, während die Zoosporenaggregationen nur an Grenzflächen (Grenzfläche Flüssigkeit gegen Luft oder Flüssigkeit gegen Gefäßwandung) erfolgen, das heißt an solchen Stellen der Flüssigkeit, die der Sitz bedeutender Adhäsionskräfte, Oberflächenkräfte u. a. sind.

Aber dieser Einwand ist weit davon entfernt, unsere Theorie zu beeinträchtigen, denn es gilt folgendes:

1. Wenn wir behauptet haben, daß diese wurmartigen Aggregationen nur an den Grenzflächen auftreten, so müssen wir hinzufügen, daß man diese Behauptung nicht zu wörtlich nehmen darf. Wir wissen, daß z. B. im Augenblick, in dem die Kopulation der Gameten erfolgt, Gruppenbildungen bei vielen Arten von Algen (Dunaliella, Chlamydomonas, Ectocarpus u. a.) von 2, 3, 4 ja selbst von 100 oder noch mehr Gameten erfolgen, und das im Inneren der Flüssigkeit. Die Bildung dieser unregelmäßigen und wechselnd begrenzten Gruppen wird durch die Sekretion von zwei spezifischen Geschlechtsstoffen hervorgerufen: die Androgameten sondern einen anreizenden Stoff ab (das Androgamon), der auf die Gynogameten wirkt, und die Gynogameten produzieren ihrerseits einen Stoff (das Gynogamon), der die Androgameten beeinflußt. Diese Gamone ziehen auf chemotaktoidem Wege die Gameten des entgegengesetzten Geschlechtes an.

Andererseits hat man zeigen können, daß die Gegenwart gewisser Stoffe (genannt Beweglichkeitsstoffe) unbedingt vorhanden sein muß, damit die Gametenzellen ihre Beweglichkeit erhalten können[20]).

Wir wissen indessen nicht, auf welche Weise diese verschiedenen Wirkstoffe die Bildung der Gametengruppen bewirken. Jedoch wird man wohl annehmen können, daß diese Stoffe die Beziehungen zwischen den Gameten und dem umgebenden Medium modifizieren, indem sie die Grenzflächenspannung beeinflussen und damit die Gruppenbildung hervorrufen.

2. Andererseits ist auch für reine Flüssigkeiten nachgewiesen, daß die Anordnung und die Orientierung der Moleküle in den Grenzflächen weit regelmäßiger ist. Ornstein[21]) hat den Einfluß der Wand auf die Schwarmbildung von Molekülen berechnet, vor allem im Falle von flüssigen Kristallen, und kommt zu dem Ergebnis, daß die Kräfte, die von der Wand auf die Molekülgruppen ausgeübt werden, eine Orientierung derselben in bezug auf die Wand zur Folge haben. Große Moleküle — wie sie die Zoosporen in unserer Theorie darstellen — sind besonders empfindlich gegenüber Kräften, die ihren Sitz in Grenzflächen haben, und die zu cybotaktischen Gruppenbildungen führen.

Die Theorie der cybotaktischen Gruppen kann also zu einer Erklärung der Bildung der Zoosporenansammlungen führen.

II. Bezüglich der zweiten Frage, was die Ursachen, die die Inversion des Zoosporenmusters und die Wanderung der Zoosporen von den einen Bereichen in die anderen anbelangt, finden wir in den Ergebnissen der Untersuchungen über Lösungen und Flüssigkeitsgemische wertvolle Hinweise.

Fowler und Bernal[22]) kommen in einer Arbeit über die pseudokristalline Struktur des Wassers zu dem Schluß, daß die flüssige Natur des Wassers durch die verschiedene geometrische Molekülanordnung der Moleküle, die innerhalb kleiner Bereiche gleich ist (Cybotaktische Gruppen), bedingt wird. Die Symmetrie dieser Anordnungen hängt von der Temperatur ab: Für unterkühltes Wasser herrscht eine Anordnung nach Art des Tridymites vor, während zwischen 0° und 100° eine der Struktur des Quarzes ähnelnde, und zwischen 150° und der kritischen Temperatur schließlich die Anordnung, die im NH_3 vorliegt, am meisten vertreten ist.

Mit Hilfe dieser Vorstellungen läßt sich die innere Energie von Wasser und Eis quantitativ berechnen, und man kann somit die Natur der Ionenlösungen genauer definieren.

Die Ionen verändern in der Tat die Struktur der cybotaktischen Gruppen, in dem Sinne, daß stark hydratisierte Ionen die entsprechende Wirkung haben wie eine Erniedrigung der Temperatur, während große nicht hydratisierte Ionen wie eine Erhöhung der Temperatur wirken, das heißt, daß sie die Desorientierung erhöhen. Die Ionen ändern also, um mit einem Ausdruck der Verfasser zu sprechen, die strukturelle Temperatur des Wassers.

Ebenso findet Danilov[23]), daß die Ionen einen wirksamen Einfluß auf die Struktur des Wassers ausüben.

---

[20]) Man vergleiche über dieses Thema die interessante Abhandlung von F. Moevus, Zur Sexualität der niederen Organismen. Erg. Biol. **18**, 287—356 (1941), vor allem 327—346.

[21]) Ornstein, loc. cit. Fußnote 12.

[22]) Fowler und Bernal, Trans. Faraday Soc. **29**, 1049 (1933).

[23]) Danilov, Chem. Zbl. **1936** I, 2679.

Bei Berücksichtigung dieser Feststellungen läßt sich die bereits konstatierte Analogie zwischen der Zoosporenanordnung und den cybotaktischen Gruppen noch weiter treiben, wenn man annimmt, daß die beim Stoffwechsel der Zoosporen abgesonderten Stoffe die Beziehungen zwischen den Zoosporen und dem wässerigen Medium in der Weise ändern, daß daraus eine andere cybotaktische Anordnung resultiert.

Ein anderer Umstand, der eine Wanderung der Zoosporen von einem Bereich der Flüssigkeit zu einem andern zur Folge haben kann, läßt sich in einer Änderung der Adhäsion zwischen den Zoosporen und dem sie unmittelbar umgebenden Medium finden. Diese Änderung der Adhäsion kann auf Absonderungen der Zellen beruhen, und muß in einer Variierung der Grenzflächenspannung zwischen Zoosporen und Flüssigkeit zum Ausdruck kommen. Nehmen wir an, die Grenzflächenspannung Zoosporen/Flüssigkeit 1 sei σ_{z1}. Nach den oben entwickelten Vorstellungen, die die Bildung ausgezeichneter Bereiche in der Flüssigkeit behandeln, kann man annehmen, daß diese Bereiche durch Oberflächen voneinander getrennt sind, die der Sitz von Grenzflächenkräften bestimmter Größe sind. Bezeichnen wir diese Spannung mit σ_{12}. Andererseits muß auch zwischen den Zoosporen und der Flüssigkeit 2 (wo es keine Zoosporen gibt), eine Grenzflächenspannung geben, die wir mit σ_{z2} bezeichnen (Fig. 8).

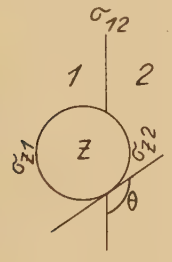


Fig. 8

Man kann auf dieses System die Gleichgewichtsbedingungen für einen festen Körper, der sich in der Trennfläche zweier nicht mischbarer Flüssigkeiten befindet, anwenden:

$$\sigma_{z1} - \sigma_{z2} = \sigma_{12} \cdot \cos\theta,$$

wo θ der Winkel bedeutet, den die Trennungsfläche der beiden Medien mit der Tangente an die Zoospore in dem Punkt, in dem sich alle drei Medien berühren, bildet.

Wenn

$$\sigma_{z2} > \sigma_{z1} + \sigma_{12},$$

bleibt die Zoospore vollkommen in dem Bereich 1 (Fig. 9, I). Wenn durch irgendeinen Umstand σ_{z1} zunimmt, wobei die anderen Größen konstant bleiben, wird die Zoospore nach Maßgabe der Gleichgewichtsbedingung teilweise in den Bereich 2 übertreten. Wenn σ_{z1} kleiner bleibt als σ_{z2}, wird der $\cos\theta$ negativ. Das besagt, daß $\theta > 90$ wird (Fig. 9, II). Der größte Teil der Partikel wird im Medium 1 verbleiben.

Mit der Zunahme von σ_{z1} wird die Zoospore immer mehr in Medium 2 tauchen, und für $\sigma_{z1} > \sigma_{z2}$ wird schließlich der $\cos\theta$ positiv und damit θ kleiner als 90^0 (Fig. 9, III). In diesem Falle befindet sich der größte Teil der Zoospore in Medium 2.

Schließlich wird, wenn

$$\sigma_{z1} > \sigma_{z2} + \sigma_{12},$$

die Zoospore vollkommen in den Bereich 2 übergehen.

Nach dem beschriebenen Schema haben wir einen denkbaren Mechanismus für die Wanderung der Zoospore von Bereich 1 in Bereich 2 aufgestellt.

Die Annahme einer Vergrößerung von σ_{z1} während des Stoffwechsels der Zoosporen gewinnt an Wahrscheinlichkeit, wenn man sich folgende Überlegungen vor Augen führt: Während der Assimilation durch das Chlorophyll scheiden die Zoosporen unter anderem auch Sauerstoff ab. Wenn das Gas an der Oberfläche der Zoospore haften bleibt, haben wir es statt der anfänglichen Grenzfläche Zoospore/Flüssigkeit 1 nunmehr mit

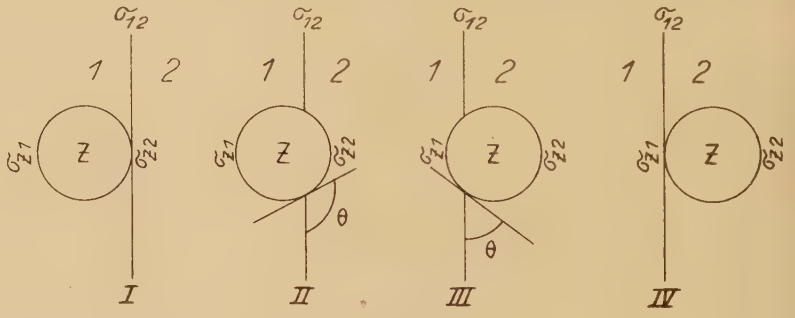


Fig. 9

einer Grenzfläche Sauerstoff/Flüssigkeit 1 zu tun, die mit Sicherheit eine größere Grenzflächenspannung aufweist als die ursprüngliche Grenzfläche.

Nicht nur Sauerstoff, sondern auch andere von den Zoosporen abgesonderte Stoffe können den gleichen Einfluß auf die Grenzflächenspannung ausüben.

Die Tatsache, daß die Umwandlung der Zoosporenmuster vorzugsweise nach einer Periode

intensiver Assimiliation erfolgt, ergibt eine starke Stütze unserer Hypothese.

Der am wenigsten sichere und der willkürlichste Punkt unserer Überlegungen ist die Annahme einer Grenzflächenspannung zwischen den zwei Bereichen 1 und 2 der Flüssigkeit. Indessen ergibt die in vielen Fällen bewährte cybotaktische Theorie für die cybotaktischen Gruppen eine mehr oder weniger große Individualität, so daß es auch plausibel erscheint, eine Oberfläche, die diese benachbarten Gruppen voneinander trennt, anzunehmen. Des weiteren sind die Zoosporenmuster so scharf, daß man die Existenz wahrer Grenzflächen, die die verschiedenen Bereiche des Musters voneinander trennen, wird annehmen können. Obendrein werden, worauf wir schon hingewiesen haben, die Grenzflächen, die die Figuren des Musters voneinander trennen, bei der Umkehr des Musters kaum modifiziert.

Wir wollen nun nicht behaupten, eine vollkommen ausreichende Erklärung der Umkehr der Muster, die sich bei der Ansammlung von Zoosporen bilden, gegeben zu haben, aber unsere Annahmen, die auf Analogieschlüssen beruhen, können wenigstens teilweise zur Bildung einer Vorstellung beitragen, wie diese auf den ersten Blick so geheimnisvolle Erscheinung vor sich geht.

Zusammenfassung.

Läßt man Zoosporen von Algen in Wasser stehen, so bilden sich auf der Wasseroberfläche oder auf dem Gefäßboden eigenartige Musterungen, wobei die Algen-Zoosporen zu länglichen wurmartigen Gebilden zusammentreten. Die Muster können sich zuweilen umkehren, wobei nunmehr die Räume von Zoosporen erfüllt sind, die zuerst von ihnen frei waren und umgekehrt.

Zur Erklärung wird auf die Analogie zu der Erscheinung der cybotaktischen Gruppen hingewiesen. Es wird angenommen, daß die Zoosporen nach Art der cybotaktischen Gruppen zu entsprechenden Aggregationen zusammentreten; und es werden die auftretenden Erscheinungen an Hand dieser Analogie erläutert.

Die Umkehr der Zoosporenmuster wird dahin erklärt, daß die Zoosporen Stoffe abscheiden (Sauerstoff u. a.), die ihre Grenzflächenspannung modifizieren. Dadurch können sie instand gesetzt werden, in die anfänglich zoosporenfreien Räume überzutreten.

Aus der Chemischen Abteilung der N. V. Hollandsche Kunstzyde Industrie Breda (Holland).

Quantitative Methoden zur Bestimmung des Orientierungsgrades gedehnter Zellulosefäden, ihre Grenzen und gegenseitigen Beziehungen.[1])

Von P. H. Hermans (Breda-Ginneken, Holland).

(Eingegangen am 18. September 1941)

1. In Anbetracht der grundlegenden Bedeutung der molekularen Orientierung für die Eigenschaften und die Verwendbarkeit der Zellulosekunstfasern verdienen die damit verbundenen zahlreichen Fragen und Erscheinungen unsere besondere Beachtung. Die Einführung quantitativer Forschungsmethoden ist hier besonders erwünscht, steht jedoch noch in den ersten Anfängen.

Ein neuer Anreiz zum quantitativen Studium des einfachsten Modellvorganges, die Orientierung isotroper Gele aus regenerierter Zellulose beim Dehnen, ist neuerdings entstanden, nachdem für solche Modellversuche gut geeignete isotrope Fäden vorlagen. In den letzten Jahren ist dann insbesondere von Kratky, Hermans und Mitarbeitern versucht worden, den Orientierungsvorgang bei diesen Modellobjekten quantitativ zu verfolgen und mit gewissen Vorstellungen über dessen Mechanismus zu verbinden[2]). Diese letzte Aufgabe hat sich als besonders schwierig erwiesen und ihre Lösung ist noch keineswegs in vollauf befriedigender Weise gelungen. Für die weitere Entwicklung dürfte es von Vorteil sein, die experimentellen Methoden und ihre Ergebnisse einerseits und die feinbaulichen Deutungsversuche andererseits gegebenenfalls getrennt zu betrachten und es nicht zu scheuen, die weitere Entwicklung der ersteren zu fördern und fortzusetzen, wenn auch die Theorie nicht immer gleich nachkommen kann.

Da in nächster Zeit die Veröffentlichung mehrerer neuer Experimentalarbeiten auf diesem wichtigen Gebiet bevorsteht, dürfte eine kurze Übersicht der bisher bekanntgewordenen bzw. angewandten experimentellen Methoden zur

[1]) XVIII. Mitteilung über Deformationsmechanismus und Feinbau regenerierter Zellulose. XVII. Mitt. Kolloid-Z. **96**, 38 (1941).

[2]) Die Mehrzahl dieser Arbeiten ist in dieser Zeitschrift erschienen, siehe auch O. Kratky, Angew. Chem. **53**, 153 (1940) und P. H. Hermans, Cellulosechem. **18**, 99 (1940).

Orientierungsbestimmung, ihrer Beschränkungen und ihrer gegenseitigen Vergleichbarkeit angebracht sein.

2. Allgemeines über die Orientierungszustände der Zellulose und ihre Definierung.

Die qualitative Erforschung des Orientierungszustandes gelingt am sichersten für die gittermäßig geordneten Anteile eines Zellulosepräparates, und zwar bei geeigneter Durchleuchtung mit Röntgenstrahlen. Eine ausgezeichnete qualitative Beschreibung der verschiedenen experimentell realisierbaren Orientierungsmöglichkeiten ist von Sisson auf Basis röntgenographischer Arbeiten für native sowie für regenerierte Zellulose gegeben worden[3]) und bezieht sich auf zwei Achsen des Elementarkörpers. Im vereinfachten Falle der axialen Dehnung eines ursprünglichen isotropen, homogenen Fadens darf man sich für die meisten Zwecke in erster Linie auf die Beschreibung der Orientierung einer Achse beschränken, da die entstehenden Strukturen rotationssymetrisch zur Fadenachse sind [uniaxialer Orientierung nach Sisson][4]). Die ausgezeichnete Achse ist die Längsachse der „Kristallite", sie entspricht der Richtung der Hauptvalenzketten. Die „Orientierung" eines einzelnen gittermäßig geordneten Bereiches wird dann durch den Winkel zwischen ihrer Längsachse und der Fadenachse gegeben.

In fast allen Zellulosepräparaten und besonders in denen aus regenerierter Zellulose sind auch nicht gittermäßig geordnete Anteile vorhanden, die man öfters mit der (nicht ganz glücklichen) Bezeichnung „amorphe Anteile" anzudeuten pflegt. Nach den neueren Ansichten bestehen zwischen „amorphen" und „kristallinen Bereichen" kontinuierliche Übergänge (vgl. z. B. die Fransentheorie).

Die Orientierung der amorphen Anteile könnte mit Bezug auf die Längsachsen der einzelnen Kettenmoleküle beschrieben werden; dann stößt man jedoch sogleich auf die Schwierigkeit, daß diese wohl nicht für jedes Molekül einheitlich definiert ist, da die Ketten in den amorphen Bereichen mehr oder weniger von der geraden Gestalt abweichen könnten.

Hingegen hat für den Fall anderer linear polymerer Stoffe, die gar keine gittermäßige Ordnung aufweisen, neuerdings Horst Müller vorgeschlagen, die Orientierung als die statistische Lagenmannigfaltigkeit der einzelnen monomeren Kettenglieder zu beschreiben, und damit in der theoretischen Behandlung wesentliche Vorteile erzielt[5]). Diese Vorgangsweise scheint demnach die einzig richtige und mögliche zu sein; doch muß man dann immer mit doppelter Vorsicht im Auge behalten, daß die kristallinen „Teilchen", von deren Orientierung in einem gegebenen Fall die Rede ist, ganz andere sind als die entsprechenden amorphen derselben Substanz.

Mangels experimenteller Methoden zur Unterscheidung zwischen der Orientierung kristalliner und amorpher Bereiche hilft man sich, indem man sie zu einem Begriff zusammenfaßt, die statistische Richtungsverteilung für beide gleichsetzt und die Orientierung einfach als die Lagenmannigfaltigkeit der Achsen einer sehr großen Anzahl einzelner „Teilchen" beschreibt. Man muß dann aber immer darauf gefaßt bleiben, daß sich dadurch in die Betrachtungen Mängel einschleichen können, die sich unter Umständen störend bemerkbar machen dürften[5]).

In unserem Falle, beim Dehnen von Fäden, treten als zwei extreme Zustände der der vollständigen Orientierung und der der völligen räumlichen Unordnung auf. Der erste ist dadurch eindeutig definiert, daß alle „Teilchen" mit ihren Achsen der Fadenachse parallel liegen; das Maß ihrer gittermäßigen Ordnung bleibt dabei also unberücksichtigt, ebenso wie überhaupt ihre Ordnung mit Bezug auf die beiden zu der Faserachse senkrechten Richtungen. Der zweite extreme Zustand ist dadurch bedingt, daß in größeren Raumteilen statische Isotropie, also keinerlei Vorzugsorientierung der Teilchenachsen vorliegt. Der Feinbau des isotropen Zustandes bleibt aber noch weitgehend unbestimmt. Nicht nur bleibt auch hier das Verhältnis zwischen „kristallinen" und „amorphen" Anteilen unberücksichtigt, sondern es kann ebensogut noch eine Nahordnung in kleinsten Bereichen[6]) wie eine absolute Unordnung vorliegen; über die Gestalt der Ketten in den amorphen Anteilen werden keinerlei Voraussetzungen gemacht, diese können gerade gestreckt, mehr oder weniger geknäuelt bzw. ineinander verhakt sein usw.

Zwischen diesen beiden extremen Zuständen liegen alle möglichen Übergänge. Ihre Orien-

[3]) W. A. Sisson, J. physic. Chem. **40**, 343 (1936); **44**, 513 (1940).

[4]) Doch hat auch in diesem Falle O. Kratky neuerdings gewisse Effekte beobachtet, die nur unter Berücksichtigung zweier Achsen gedeutet werden können (Blättchenform der Kristallite), Kolloid-Z. **96**, 301 (1941).

[5]) F. H. Müller, Kolloid-Z. **95**, 181, 307 (1941).

[6]) O. Kratky, Kolloid-Z. **68**, 347 (1934); P. H. Hermans, ebenda **83**, 71 (1938).

tierung wird durch eine Funktion F beschrieben, welche die jeweilige relative Teilchenzahl mit der Orientierung α in Abhängigkeit vom Winkel α darstellt und die als Distributionskurve der Teilchenorientierung (Teilchenhäufigkeit gegen α) graphisch dargestellt werden kann[7]) (Fig. 1). Für den isotropen Zustand ist diese Funktion eine Konstante (F_{iso} in Fig. 1); die Kurve ist eine horizontale Gerade (alle Orientierungen sind gleichhäufig vertreten); für den vollständig orientierten Zustand entartet die Kurve in einen Punkt auf der Ordinate (sämtliche Orientierungswinkel gleich 0).

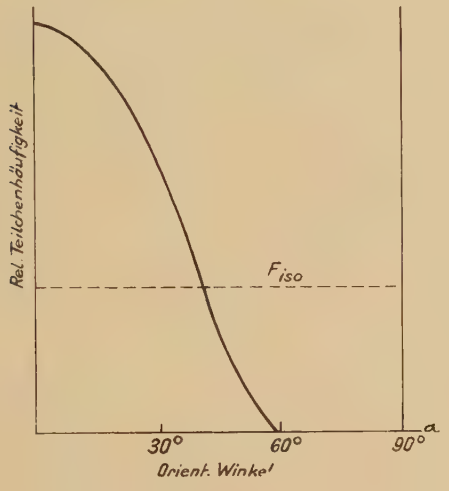


Fig. 1. Distributionskurve der Teilchenorientierung (schematisch).

Die spezielle Gestalt der Funktion F und die Art und Weise, wie sie mit dem Dehnungsgrad v, bezogen auf den isotropen Zustand, zusammenhängt, werden durch den Deformationsmechanismus bestimmt. Umgekehrt sind aus dem beobachteten Orientierungsverlauf beim Dehnen Rückschlüsse auf den Mechanismus möglich, so daß Aufschlüsse über den Feinbau und über die Art und den Zusammenhang der Elementarteilchen erhofft werden dürfen.

In vorangehenden Arbeiten, worin eine theoretische Deutung des Deformationsmechanismus versucht wurde, ist man auch in dieser Weise vorgegangen. Der experimentell ermittelte Orientierungsverlauf beim Dehnen wurde mit dem auf theoretischem Wege aus Modellbetrachtungen abgeleiteten verglichen.

Es ist keineswegs damit zu rechnen, daß bei der Dehnung isotroper Fäden schließlich der extreme Zustand der vollständigen Orientierung auch immer erreicht werden kann. Nicht nur findet öfters (insbesondere bei niedrigen Quellungsgraden) durch Abreißen des Fadens vorzeitig Abbruch des Orientierungsvorganges statt (die „innere Reibung" wird zu hoch), sondern es gibt auch Überlegungen und experimentelle Andeutungen dafür, daß vollständige Orientierung sich prinzipiell nicht erreichen läßt. Das wäre z. B. schon der Fall, wenn gewisse Molekülketten in retrograd verlaufende Schlingen geraten würden[8]).

3. Methoden zur Bestimmung der Orienrung.

Zur quantitativen Verfolgung des Orientierungszustandes kommen bisher nur physikalische Meßmethoden in Frage, und zwar die Auswertung folgender Erscheinungen[9]):

1. Das Röntgendiagramm.
2. Die Quellungsanisotropie.
3. Die optische Anisotropie (Doppelbrechung).
4. Das Lichtbrechungsvermögen.
5. Der Dichroismus gefärbter Objekte.

Theoretisch ist die Röntgenmethode die bestbegründete und aussichtsreichste. Nur mit ihrer Hilfe ist es möglich, Aussagen über die vollständige Orientierungsfunktion F (Distributionskurve der Teilchenorientierung) zu erhalten und somit den Orientierungszustand möglichst vollständig zu ermitteln[10]). Man mißt hier nämlich nicht eine einzige Größe, sondern leitet aus dem gemessenen Intensitätsverlauf längs der Debye-Scherrer-Kreise die Verteilungskurve ab. Doch ist diese Methode ziemlich umständlich, und man begegnet dabei in der Praxis oft mancherlei experimentellen Schwierigkeiten. Außerdem ist es Voraussetzung, daß überhaupt gittermäßig geordnete Anteile und zur Photometrierung genügend scharfe Diagramme vorliegen; dies ist jedoch manchmal (besonders bei hochgequollenen Objekten) nicht der Fall. Die Röntgenmethode ist daher nicht universell anwendbar.

[7]) Die Funktion F wurde von Kratky bisher in der Form $\frac{J_\alpha}{J_0} = F(\alpha)$ beschrieben. (J_α = Anzahl Teilchen im Winkelbereich zwischen α und $\alpha + d\alpha$; J_0 = die gleiche Größe für den isotropen Zustand.) F. H. Müller bezeichnet diese Funktion mit f. In den Arbeiten von Kratky und von mir ist diese Bezeichnung jedoch schon für den optischen Orientierungsfaktor verwendet worden.

[8]) Vgl. dazu F. H. Müller, loc. cit., und O. Kratky, Kolloid-Z. **96**, 301 (1941).

[9]) Von K. Kanamaru und Takada, Z. physik. Chem. Abt. A **186**, 1 (1940) ist neuerdings auch das ζ-Potential hierzu herangezogen worden.

[10]) Siehe z. B. O. Kratky, Kolloid-Z. **64**, 213 (1933); Österr. Chemiker-Ztg. **42**, 174 (1939); W. A. Sisson und G. L. Clark, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **5**, 296 (1933).

Die Aussagen, die nach der Röntgenmethode erhalten werden, beschränken sich außerdem natürlich auf die vielfach nicht einmal mengenmäßig überwiegenden „kristallinen" Anteile und sind auch in dieser Hinsicht beschränkt.

Die übrigen Methoden gestatten theoretisch nur die Bestimmung eines Orientierungsmittelwertes, auch sind sie theoretisch viel weniger exakt begründet. Die gemessene Größe muß hier auf theoretischem Wege mit einem mittleren Orientierungswinkel α_m verknüpft werden. Die Definition dieses räumlich mittleren Winkels macht aber schon theoretisch gewisse Schwierigkeiten und führt immer zu einer gewissen Willkür. Eine generell anwendbare Methode ist hier noch nicht gefunden worden. Dadurch wird die Möglichkeit zu einem sinnvollen Vergleich der Methoden 2 bis 5 untereinander beschränkt. Zu einem Vergleich mit den Ergebnissen der Röntgenmethode muß dann aus den Röntgendiagrammen ebenfalls ein Orientierungsmittelwert abgeleitet werden, wobei die gleichen Schwierigkeiten und Beschränkungen hervortreten. Man kann sich jedoch mit Näherungsverfahren helfen und kann damit vorläufig weiterkommen, obgleich ganz exakte Ergebnisse in dieser Weise nicht erwartet werden können.

Unter den Mittelwertsmethoden nimmt zur Zeit die (experimentell besonders leicht zu handhabende) Methode der Quellungsanisotropie[11]) einen besonderen Platz ein. Sie ist die einzige, deren Ergebnisse in einigen Fällen mit denen der Röntgenmethode experimentell verglichen worden sind und damit innerhalb der auch hier zu erwartenden Beschränkungen befriedigend übereinstimmen[12]). Von ihr ist auch zu erwarten, daß ihre Aussagen sich nicht ausschließlich auf den kristallinen Anteil der Struktur beziehen werden, sondern eher das ganze Gefüge erfassen.

Von der quantitativen Bestimmung des Dichroismus ist vielleicht dasselbe zu erwarten. Diese Methode ist aber noch nicht genügend experimentell durchgeprüft worden[13]).

Von den übrigen optischen Methoden schien zunächst die leicht ausführbare Messung der Doppelbrechung verheißungsvoll. Eine prinzipielle Schwierigkeit ist hier jedoch, daß der theoretische Zusammenhang zwischen Doppelbrechung und Orientierung in oben umschriebenem Sinne weder scharf definiert noch einwandfrei berechenbar ist.

Bei gequollenen Objekten treten hier außerdem weitere Komplikationen auf, die sich mit Hilfe des heutigen theoretischen Rüstzeuges nicht mit genügender Sicherheit quantitativ beherrschen lassen[14]). Bei kritischer, für jeden Spezialfall sinnvoller Handhabung liefern hier polarisationsoptische Messungen immerhin wertvolle Beiträge, aber eine allgemein anwendbare Methode zur quantitativen Orientierungsbestimmung läßt sich darauf nicht gründen.

Obgleich bei ungequollenen Objekten die Verhältnisse einfacher liegen, gilt auch hier noch dasselbe. Zwar geht die Doppelbrechung mit der Orientierung der Fadenmoleküle symbat, aber sie ist nicht nur von der Orientierung in dem im Abschnitt 2 näher definiertem Sinne abhängig, sondern sie wächst außerdem mit dem Maß ihrer gittermäßigen Ordnung [also mit der „Kristallinität" des Präparates[15])]. Methoden zur separaten Berücksichtigung der letzteren liegen leider noch nicht vor.

Aus in kurzem zu veröffentlichenden Untersuchungen von P. Platzek und Verfasser geht hervor, daß beim Vergleich der Doppelbrechungswerte von trockenen Zellulosefäden mit den Ergebnissen der Quellungs- und Röntgenmethode noch größere unaufgeklärte Diskrepanzen (sogar qualitativer Art) vorliegen.

Schließlich ist dann noch die Methode der Bestimmung des Lichtbrechungsvermögens (der beiden Hauptbrechungsindizes separat) zu erwähnen. Sie beruht darauf, daß diese beiden Indizes, die im Grenzfall des isotropen Körpers zu einem einzigen Wert zusammenfallen, sich bei eintretender Orientierung beide stetig ändern, und ist vorläufig ebenfalls nur auf ungequollene Objekte anwendbar. Aus einer japanischen Arbeit[16]) scheint hervorzugehen, daß die Ergebnisse

[11]) P. H. Hermans und Mitarbeiter, Kolloid-Z. **81**, 143, 300 (1937); **87**, 296 (1939) usw.

[12]) P. H. Hermans, O. Kratky und R. Treer, Kolloid-Z. **96**, 30 (1941); P. H. Hermans, ebenda **96**, 38 (1941).

[13]) Von J. M. Preston, Soc. Dyers Colorists **47**, 309 (1931), ist der Versuch gemacht worden, sie anzuwenden bei der Untersuchung von Filmen. Dieser genügt aber noch nicht zu einer Beurteilung dieser Methode.

[14]) Siehe z. B. P. H. Hermans und P. Platzek, Z. physik. Chem. Abt. A **185**, 269 (1939) und insbesondere D. Vermaas, Diss. (Utrecht 1941). Die letztgenannte Arbeit hat sehr ernste Bedenken gegen die generelle Anwendbarkeit der polarisationsoptischen Methode und der Wiener'schen Theorie bei gequollenen Objekten aufkommen lassen.

[15]) Besonders klar ist dies z. B. von P. A. Thiessen und W. Wittstadt, Z. physik. Chem. Abt. B **41**, 33 (1938) für den Fall des Kautschuks dargetan.

[16]) S. Okajima und T. Iwamoto, J. Soc. chem. Ind. Japan **43**, 1463 (1940).

dann wenigstens qualitativ mit denen der Röntgen- und Quellungsmethode übereinstimmen.

Im Gegensatz zu der Röntgenmethode und der Methode der Quellungsanisotropie, die den Charakter von absoluten Methoden aufweisen, haben die optischen Methoden sämtlich den Nachteil, daß man zu ihrer Auswertung vorher die entsprechende physikalische Größe des vollständig orientierten Körpers kennen muß. Diese ist aber weder realisierbar noch genügend scharf definiert.

4. Die theoretischen Beziehungen zwischen den verschiedenen Methoden und ihre experimentelle Auswertung.

Einige prinzipielle theoretische Schwierigkeiten für den quantitativen Vergleich der Ergebnisse verschiedener Methoden sind schon im Vorangehenden erwähnt worden. Genaue Übereinstimmung kann nach unseren heutigen Möglichkeiten der Auswertung von Meßergebnissen von vornherein nicht erwartet werden. Nur unter Heranziehung gewisser Idealisierungen und Näherungen gelingt es überhaupt, quantitative Beziehungen aufzustellen.

Von Hermans und Platzek ist der Versuch gemacht worden, quantitative Beziehungen zwischen Quellungsanisotropie, optischer Anisotropie und einem in geeigneter Weise definierten mittleren Orientierungswinkel α_m abzuleiten[17]). Sie stützten sich dabei auf frühere Rechnungen von Kratky und Platzek[18]).

Als vereinfachende Annahme ging u. a. in die Rechnungen für den optischen Fall die (vorläufig einzig erfaßbare) Voraussetzung ein, daß die optische Anisotropie zustande kommt durch optische Superposition der Doppelbrechung einzelner Teilchen, die sich wie optisch einachsige Kriställchen verhalten. Schon damit aber dürfte eine in ihrer Auswirkung schwer abzuschätzende Unsicherheit in das Ergebnis eingeführt sein. Die betreffenden Endformeln seien hier noch einmal wiederholt:

$$\alpha_m = \arcsin (Q + {}^1/_2)^{-{}^1/_2}$$

$$\alpha_m = \arcsin \sqrt{\frac{2}{3}(1-f)}.$$

Hierin sind: Q die Anisotropie der Quellung (= spez. Breitenquellung durch spez. Längenquellung); f der optische Orientierungsfaktor $= \Gamma/\Gamma_0$ (Γ = spez. Doppelbrechung des untersuchten Objektes, Γ_0 = die spez. Doppelbrechung bei vollständiger Orientierung). Aus diesen beiden Formeln geht die folgende Beziehung zwischen Q und f hervor[19]):

$$Q = \frac{f+2}{2(1-f)}.$$

Die bisherigen Untersuchungen zur experimentellen Prüfung dieser Beziehungen zwischen optischer und Quellungsanisotropie haben sämtlich noch erhebliche Abweichungen zwischen Theorie und Beobachtung ergeben[20]). Ob das der Theorie oder der zu weitgehenden Idealisierung des optischen Verhaltens zuzuschreiben ist, kann noch nicht entschieden werden. Die letzte Annahme ist wohl die wahrscheinlichste, da zwischen den Ergebnissen der Quellungsanisotropie und denen der Röntgenmessungen bei Zellulosefäden befriedigende Übereinstimmung erzielt wurde [siehe Fußnote 12][21]).

Die sinnreiche Definition des mittleren Winkels bei diesen Betrachtungen beruht darauf, daß sich gedanklich ein Körper aus Teilchen aufbauen läßt, die sämtlich nach dem mittleren Winkel orientiert liegen, und dann dasselbe Meßergebnis liefern würde als der gegebene wirkliche Körper.

Die Ableitung eines sinnvollen mittleren Orientierungswinkels α_m aus dem Röntgendiagramm bietet schon größere Schwierigkeiten. Man kann hier prinzipiell eben nicht so vorgehen wie bei den Mittelwertsmethoden. Hier hat man nur auf verschiedenen graphischen und visuellen Wegen verschiedene α_m zu finden versucht, die aber untereinander verschieden sind und daher auch nicht identisch mit denjenigen aus den Mittelwertsmethoden sein können. Diese Versuche sind als Näherungsverfahren ohne exakte Begründung zu betrachten[22]). Die sich ergebenden α_m-Werte sind als praktische „Kennzahl" brauchbar, aber bei quantitativen Vergleichen mit Vorsicht zu verwerten. Bei guten Orientierungen machen diese Schwierigkeiten nicht viel aus, es

[17]) P. H. Hermans und P. Platzek, Kolloid-Z. 88, 68 (1939).

[18]) O. Kratky und P. Platzek, Kolloid-Z. 84, 274 (1938).

[19]) Für den Dichroismus gelten genau analoge Beziehungen.

[20]) Die meisten dieser Arbeiten sind noch nicht veröffentlicht. Wir hoffen demnächst diese Lücke aufzufüllen.

[21]) Bei Nitrozellulosefäden ist von D. Vermaas (loc. cit.) auch hier nur qualitative, aber keine quantitative Übereinstimmung gefunden worden.

[22]) Es gilt dies sowohl für das Hosemann'sche Verfahren (R. Hosemann, Z. physik. Chem. Abt. A 179, 356, 1937), als für das von Kratky, Hermans und Treer (loc. cit.) angewandte, noch mehr aber für andere, noch viel rohere Methoden, die in der Praxis vorgeschlagen worden sind.

wird dann der Unterschied zwischen den nach verschiedenen Verfahren ermittelten Werten geringer, und der Vergleich mit einem aus den Mittelwertsmethoden bestimmten α_m wird eher möglich. Bei niedrigeren Orientierungsstufen ist aber ein irgendwie vernünftiger Wert nach den bisher vorgeschlagenen Verfahren meistens überhaupt nicht anzugeben.

Die Theorie für die Methode des Lichtbrechungsvermögens ist von Okajima und Iwamoto[23]) entwickelt worden. Wie schon oben erwähnt wurde, scheint hier annähernde Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Röntgen- und Quellungsmethode zu bestehen.

5. Messungen bei gequollenen Objekten.

Für die Erschließung des Wesens der Deformationsvorgänge hat es sich als besonders wichtig herausgestellt, Dehnungen bei verschiedenen Quellungsgraden anzustellen[24]) und auch den Orientierungsgrad in gequollenem Zustand messen zu können.

Die Röntgenmethode ist dann nicht immer mehr anwendbar, da die Diagramme bei höher gequollenen Objekten meistens unschärfer bzw. für eine quantitative Auswertung völlig unbrauchbar werden.

Wertvolle Dienste kann hier die Messung der Quellungsanisotropie leisten, die überhaupt in sehr vielen Einzelfällen anwendbar ist. Doch muß für die Messung eine Veränderung des Quellungsgrades herbeigeführt werden. Es wäre daher erwünscht, noch eine Methode in der Hand zu haben, um den Orientierungszustand auch in gequollenem Zustand direkt und sicher beurteilen zu können. Die optische Anisotropie vermag hier in bestimmten Fällen zwar wertvolle Hinweise zu liefern, kann aber diesen Zweck aus schon früher genannten Gründen nicht befriedigend erfüllen. Hier bietet der Dichroismus vielleicht eine neue Möglichkeit, deren Prüfung jedoch noch aussteht[25]).

[23]) Okajima und Iwamoto, loc. cit.
[24]) Kolloid-Z. **87**, 296; **89**, 344, 349 (1939).
[25]) Die Untersuchung des Dichroismus ist von uns geplant.

6. Schlußbetrachtung.

Für Orientierungsmessungen kann noch keine universell brauchbare Methode empfohlen werden. Um bei der heutigen Lage der Dinge weitere Fortschritte zu erzielen, ist es erwünscht, die Experimentaluntersuchungen auf möglichst breiter Basis weiter zu entwickeln, in jedem Sonderfall möglichst viele Methoden nebeneinander anzuwenden und die Ergebnisse zu vergleichen. Auch für den weiteren Ausbau der Theorie der Deformationsvorgänge ist vor allem noch Vermehrung des experimentellen Materials erwünscht. In weiteren Arbeiten hoffen wir dazu Beiträge zu liefern, und zwar auch solche, wobei die theoretische Deutung vorläufig noch zurückgestellt bleiben muß.

7. Zusammenfassung.

Für die quantitative Verfolgung der Orientierungsvorgänge beim Dehnen isotroper Zellulosefäden stehen heute mehrere Methoden zur Verfügung bzw. zur Diskussion; sie beziehen sich auf das Röntgendiagramm, die Quellungsanisotropie, die optische Anisotropie, das Lichtbrechungsvermögen und den optischen Dichroismus. Die Definition des Orientierungsgrades und die Anwendbarkeit, die Grenzen und die Vergleichbarkeit der verschiedenen Methoden werden kurz besprochen.

Nur die Röntgenmethode gestattet Rückschlüsse auf die gesamte Verteilungsfunktion der Teilchenorientierung, die übrigen Methoden erlauben lediglich die Bestimmung eines Orientierungsmittelwertes.

Keiner der bekannten Methoden kommt jedoch eine generelle Anwendbarkeit zu und auch die gegenseitige Vergleichbarkeit ihrer Ergebnisse ist von vornherein als beschränkt zu betrachten.

Für die Weiterentwicklung des Gebietes ist vor allem die systematische Erweiterung des experimentellen Materials erwünscht und in jedem Sonderfall die Anwendung möglichst vieler Methoden nebeneinander zu empfehlen.

Aus der Chemischen Abteilung der N. V. Hollandsche Kunstzyde Industrie Breda (Holland).

Zur Ableitung eines „mittleren Orientierungswinkels“ aus dem Röntgendiagramm.[1])

Von J. de Booys und P. H. Hermans (Breda, Holland).

(Eingegangen am 1. Oktober 1941)

In einer vorangehenden Arbeit[2]) hat der eine von uns darauf hingewiesen, daß es bisher kein rationelles Verfahren gibt, um aus den Photometerkurven von Röntgenaufnahmen orientierter Zellulosefäden einen „mittleren Orientierungswinkel“ abzuleiten.

Will man aber die röntgenspektroskopisch ermittelte Orientierung mit der Güte der Orientierung vergleichen, die nach anderen physikalischen Verfahren gefunden wird (welche sämtlich nur einen Orientierungsmittelwert zu bestimmen gestatten), so ist man genötigt, mit einem mittleren Orientierungswinkel zu operieren.

In einer früheren Mitteilung[3]) wurde zu diesem Zwecke behelfsmäßig aus den Photometerkurven die „Halbwertsbreite“ genommen. Es ist der Winkel, bei dem die Schwärzungsintensität J auf die Hälfte ihres maximalen Wertes bei $\alpha = 0$ abgenommen hat (in Fig. 1 der Winkel α_h). Bei niedrigeren Orientierungsstufen verläuft die Kurve aber manchmal so flach, daß J nirgends mehr den halben Maximalwert erreicht[4]), oder aber man findet α_h-Werte größer als die für den isotropen Körper berechneten (54° 44′). In beiden Fällen ist das Verfahren daher unbrauchbar.

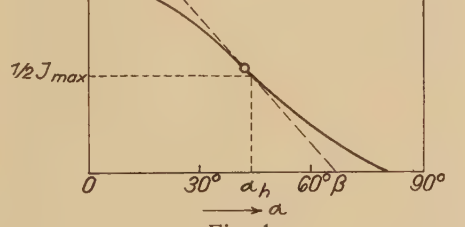


Fig. 1

Hosemann hat ein anderes Verfahren empfohlen. Er zieht an der meistens S-förmigen Photometerkurve die steilste Tangente (gestrichelte Linie in Fig. 1) und bestimmt ihren Schnittpunkt mit der Abszisse (Winkel β in Fig. 1). Der Hosemann'sche Mittelwert ist dann der Winkel β dividiert durch 1,7[5]). Das Verfahren stützt sich auf die Annahme, daß die Photometerkurve annähernd die Gestalt einer Gauss'schen Verteilungskurve hat. Für höhere Orientierungsstufen findet man hiernach Zahlen, die mit den Halbwertsbreiten α_h meistens ziemlich gut übereinstimmen, gegen die isotrope Verteilung zu gehen die Werte jedoch auseinander und gibt auch das Hosemann'sche Verfahren gegebenenfalls Winkel größer als 55°.

Ein rationelleres Verfahren kann einer früheren theoretischen Arbeit von Hermans und Platzek entnommen werden[6]). Dort wurde in Anschluß an die Anisotropie der Quellung ein mittlerer Winkel α_m definiert, der mit der Orientierungsfunktion F[7]) in folgender Weise zusammenhängt:

$$\sin^2 \alpha_m = \int_0^{\alpha_g} F(\alpha) \sin^3 \alpha \, d\alpha. \qquad (1)^{8})$$

Für den isotropen Körper ist $F(\alpha) = 1$ und daher:

$$\sin^2 \alpha_m = \int_0^{\frac{1}{2}\pi} \sin^3 d\alpha = \frac{2}{3}.$$

Hieraus ergibt sich $\alpha_m = 54° 44'$.

Wenn die Photometerkurve des Intensitätsverlaufes längs des Debye-Scherrer-Kreises auf diatrope Interferenzen Bezug hat, stellt sie die Funktion $F(\alpha)$ dar[9]). Nun ist immer[10]):

$$\int_0^{\alpha_g} F(\alpha) \sin \alpha \, d\alpha = 1.$$

Man geht weiter wie folgt vor: Man zeichnet im Photometerdiagramm (siehe Fig. 2) die Kurve $J \sin \alpha$ (Kurve A) ein und ermittelt (z. B. mit dem Planimeter) die Fläche

$$OAG = \int_0^{\alpha_g} J \sin \alpha \, d\alpha,$$

---

[1]) XIX. Mitteilung über Deformationsmechanismus und Feinbau der regenerierten Zellulose; XVII. Mitteilung, Kolloid-Z. **96**, 38 (1941).

[2]) XVIII. Mitteilung (voranstehend).

[3]) P. H. Hermans, O. Kratky und R. Treer, Kolloid-Z. **96**, 30 (1941).

[4]) Siehe z. B. Fig. 1, Nr. 3 und 4 (obere Kurve) in Kolloid-Z. **96**, 30 (1941).

[5]) R. Hosemann, Z. physik. Chem. Abt. A. **179**, 356 (1937).

[6]) IX. Mitteilung, P. H. Hermans und P. Platzek, Kolloid-Z. **88**, 68 (1939).

[7]) Siehe XVII. Mitteilung, loc. cit.

[8]) $F(\alpha)$ ist hier identisch mit der früheren Schreibweise J_α / J_0.

[9]) Siehe O. Kratky, Kolloid-Z. **64**, 213 (1933).

[10]) Kolloid-Z. **87**, 299 (1939).

die a mm² betragen möge. Dann zeichnet man auch die Kurve $J \sin^3 \alpha$ (Kurve B in Fig. 2) und bestimmt ebenfalls die Fläche

$$OBG = \int_0^{\alpha_g} J \sin^3 \alpha \, d\alpha = b \text{ mm}^2.$$

Der absolute Wert von $\sin^2 \alpha_m$ in der Gleichung (1) ergibt sich dann als $\frac{b}{a}$, woraus α_m berechnet werden kann.

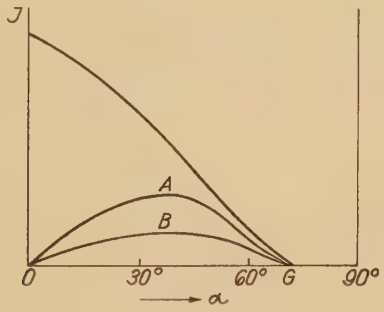


Fig. 2

Hat der vermessene Intensitätsverlauf Bezug auf eine paratrope Interferenz, dann liegt eine weniger einfache Beziehung zwischen der Photometerkurve und $F(\alpha)$ vor, deren Berücksichtigung zu umständlichen Rechnungen führt und daher für praktische Zwecke leider kaum in Frage kommt. Bei Vernachlässigung dieser Korrektur wird das angegebene Verfahren im allgemeinen einen zu hohen Wert für α_m liefern.

Die Tabelle I gibt versuchsweise die in dieser Weise aus den Photometerkurven der obenzitierten Arbeit von Hermans, Kratky und Treer (unter Vernachlässigung der Korrektur) abgeleiteten mittleren Winkel α_m' neben den aus den Quellungsmessungen berechneten α_m-Werten und der Halbwertsbreite α_h aus dem Röntgendiagramm. Außerdem sind die Dehnungsgrade v und v_t und der aus α_m' mittels der Formel

$$f = 1 - \frac{3}{2} \sin^2 \alpha_m'$$

berechnete optische Orientierungsfaktor f eingetragen[6]).

Tabelle I.

	v	v_t	α_h	α_m	α_m'	f (aus α_m')
Trocken gedehnt	1,17	1,17	75	51	50	0,11
	1,41	1,41	48	38	48	0,18
	1,63	1,63	31	31	38	0,43
	1,89	1,89	27,5	27,5	34	0,53
	1,96	1,96	22,5	24,5	30	0,62
	2,05	2,05	22,5	24	30	0,62
Wiedergequollen gedehnt (naß aufgenommen)	1,50	1,50	38	35	36,5	0,47
	2,50	2,90	15	14	17	0,87
Wiedergequollen gedehnt (trocken aufgenommen)	1,66	1,74	25	29,5	25,5	0,72
	2,52	2,92	12,5	13,5	16	0,88
Frisch gequollen gedehnt	1,40	2,18	30	21	45	0,26
	1,77	2,97	17,5	13	19,5	0,83
Als Xanthogenat gedehnt (trocken aufgenommen)	1,32	2,58	22,5	16,5	28,5	0,65
	1,85	3,96	12,5	8,5	16,5	0,88
	2,20	4,60	10	—	11	0,95

Man sieht aus Tabelle I, daß jetzt allerdings bei den niedrigeren Orientierungsstufen α_m' unter 54° 44′ bleibt, doch liegen weiter die α_m'-Werte durchwegs höher als α_h sowie α_m. Zwischen α_m' und α_m liegt aber keine bessere Übereinstimmung vor, als zwischen α_h und α_m. Mit Hinsicht auf den Vergleich der Röntgen- mit den Quellungsdaten verbleibt daher immer noch eine gewisse Unsicherheit.

Trägt man die in Tabelle I angegebenen f-Werte für den optischen Orientierungsfaktor gegen v_t auf und legt man so gut wie möglich eine Kurve durch die Punkte, so ergibt sich eine gegen die v_t-Achse konvexe Kurve, keinesfalls aber eine Gerade. Das Experiment liefert hier jedoch eine gerade Linie[11]).

Würde man f aus α_m bzw. aus α_h statt aus α_m' berechnen, so wird die Kurve noch stärker gebogen. Das optische Verhalten kann somit mit Hilfe der bisher vorliegenden Theorie weder aus den Röntgen-, noch aus den Quellungsmessungen richtig abgeleitet werden. Diese Theorie ist auf die Voraussetzung gegründet, daß die Doppelbrechung durch

[11]) Später zu veröffentlichen in der XXI. Mitteilung.

die Superposition der Doppelbrechung vieler einzelner, sich wie einachsig doppelbrechende Kriställchen verhaltende Teilchen zustande kommt. Diese Voraussetzung trifft offenbar nicht zu. Das ist auch hinterher gesehen, seit wir wissen, daß kristalline Teilchen („Micelle") in unseren Objekten nur eine untergeordnete Rolle spielen, eigentlich auch nicht verwunderlich. Hier wird man eher ähnliche Rechnungen heranziehen müssen, wie sie neuerdings von Müller[12]) angegeben worden sind.

Zusammenfassung und Schlußfolgerungen.

Auf Grund einer früher gegebenen Definition des „mittleren Orientierungswinkels α_m" wird ein rationelles Verfahren zur Ermittlung dieser Größe aus dem Röntgendiagramm versucht. Die so (mit Vernachlässigung einer Korrektur für die paratrope Ebene) aus Messungen von Kratky und Treer erhaltenen α_m'-Werte geben jedoch keine bessere Übereinstimmung mit den aus der Quellungsanisotropie berechneten als die Halbwertsbreiten α_h. Der genaueren quantitativen Gegenüberstellung dieser Größen haften somit zur Zeit noch gewisse Unsicherheiten bzw. Fehlerquellen an.

Die Ableitung des polarisationsoptischen Verhaltens aus den Röntgen- und Quellungsdaten nach der bisher vorliegenden Theorie von Hermans und Platzek führt zu Ergebnissen, die überhaupt nicht mit dem Experiment in Einklang stehen.

Die Voraussetzungen dieser Theorie über den Zusammenhang von Orientierung und Doppelbrechung (Superposition der Doppelbrechung kristalliner Teilchen) können daher nicht zutreffen. Hingewiesen wird auf die neueren theoretischen Betrachtungen von F. H. Müller, die auf anderer, wohl zutreffenderer Basis aufgebaut sind.

[12]) F. H. Müller, Kolloid-Z. **95**, 181, 307 (1941).

Aus der Chemischen Abteilung der W. V. Hollandsche Kunstzyde Industrie Breda (Holland).

Einige spezielle Betrachtungen über Gelstruktur und Quellung.

Von P. H. Hermans (Breda-Ginneken, Holland).

(Eingegangen am 18. September 1941)

1. Die Gelstruktur im Allgemeinen.

Die eindrucksvolle Erscheinung der Gelatinierung, der „prise en masse"[5]) einer Lösung, hat schon zu vielen Experimentaluntersuchungen angeregt und hat viele theoretische Federn in Bewegung gebracht. Ohne das umfangreiche Schrifttum über diesen Gegenstand eingehend zu berücksichtigen, möchten wir hier zu der Quellung der Gele einige spezielle Betrachtungen entwickeln, die sich anläßlich unserer Arbeiten über das Verhalten von Gelen aus regenerierter Zellulose ergeben haben[1]).

Die Eigenschaft, relativ verdünnte Gele zu bilden, ist am auffallendsten bei den hochmolekularen Substanzen vertreten, ohne auf diese beschränkt zu sein.

Unterscheiden wir zunächst zwischen Gelen, die durch Aufquellung der kompakten trokkenen Substanz entstehen und solchen, die sich aus einer Lösung durch einen Erstarrungsvorgang ausbilden, dann kann man sagen, daß die ersteren nur bei Substanzen mit größeren Molekülen, deren Dimensionen in irgendeiner Richtung in die „kolloiden Dimensionen"[1a]) hinein gehören, vorkommen. Beispiele davon, wie Eiweißstoffe, hochmolekulare Kohlehydrate und Kohlenwasserstoffe, manche Kunststoffe usw., sind bekannt genug.

Viel weiter verbreitet ist die Eigenschaft, aus dem gelösten Zustand Gele zu bilden. Das können nicht nur die soeben genannten Substanzen ebenfalls, sondern unter geeigneten Bedingungen auch sehr viele andere niedrigmolekulare Substanzen. So sind bekanntlich von Kochsalz und anderen Salzen typisch gelartige Ausscheidungszustände in Gegenwart organischer Lösungsmittel bekannt. Auch Kieselsäure und viele Metallhydroxyde können sich in Gelform aus Lösungen abscheiden und gehören zu dieser Gruppe[2]).

Was die Struktur der typischen Gele anbelangt, wird wohl niemand daran zweifeln, daß sie ein in allen Richtungen räumlich zusammen-

[1]) Zusammenfassende Übersichten über das Entstehen und die Struktur der Gele findet man bei Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **46**, 248 (1928), C. F. Goodeve, Trans. Faraday Soc. **35**, 342 (1939) und E. Manegold, Kolloid-Z. **96**, 186 (1941).

[1a]) Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **53**, 42 (1930).

[2]) Eine Übergangsstellung unter den niedermolekularen nehmen die seifenartigen Stoffe ein, die in beiden Richtungen Gele bilden können.

haltendes Gerüst enthalten, das ihre mechanische Unbeweglichkeit verbürgt; das Gerüst selbst wird von der einen „festen" Komponente gebildet[3]), und seine Hohlräume sind von einer Flüssigkeit erfüllt[4]). Weit schwieriger und komplizierter ist die Frage, wie dieses Gerüst gebaut ist und wie dessen Zusammenhang zustande kommt.

Das einfachst denkbare Aufbauschema wäre wohl das, daß kugelige Teilchen der gelbildenden Komponente sich an verschiedenen Stellen berühren und dort durch irgendwelche Kräfte aneinander haften [siehe Fig. 1a[5])]. Es ist ohne weiteres klar, daß ein solches Schema höchstens für relativ konzentrierte Gele zutreffen könnte.

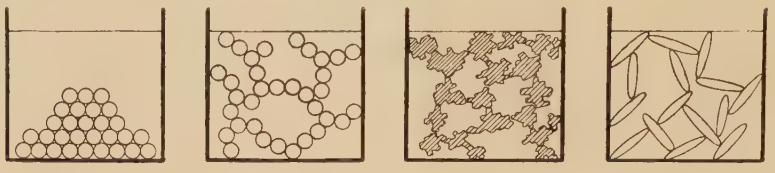


Fig. 1a, b, c, d. Schemata nach H. R. Kruyt (loc. cit.)

Um verdünntere Gele, also lockere Gerüste darstellen zu können, müßte man das Schema schon abändern, z. B. wie es in Fig. 1b dargestellt ist, und somit eine bevorzugte Neigung der Teilchen zur Kettenbildung annehmen. Es ist einleuchtend, daß von vornherein anisodimensional gebaute Teilchen noch eher imstande sein werden, solche Gerüste, die mit wenig Substanz einen relativ großen Raum erfüllen, aufzubauen. Derartige Teilchen sind als Moleküle oder Zusammenlagerungen von solchen in den Lösungen der linearpolymeren Substanzen von vornherein vorhanden. In ihren verdünnten Gelen könnte man sich auch ein molekulares Gerüst denken [Fig. 2[6])]. Auch hier wären wieder an gewissen Stellen „Haftpunkte"[7]) zwischen den Molekülen zu denken, über deren Natur zunächst nichts vorausgesetzt wird.

Fig. 2

Bei den Gelen aus niedermolekularen Stoffen, wie z. B. Chlornatrium, ist es wahrscheinlich, daß das Anwachsen von stark anisodimensionalen kristallinen Gebilden (stark linear entwickelte Dendrite bzw. einseitig ausgewachsene „Nadeln") der Gelbildung zugrunde liegt [Fig. 3[8])].

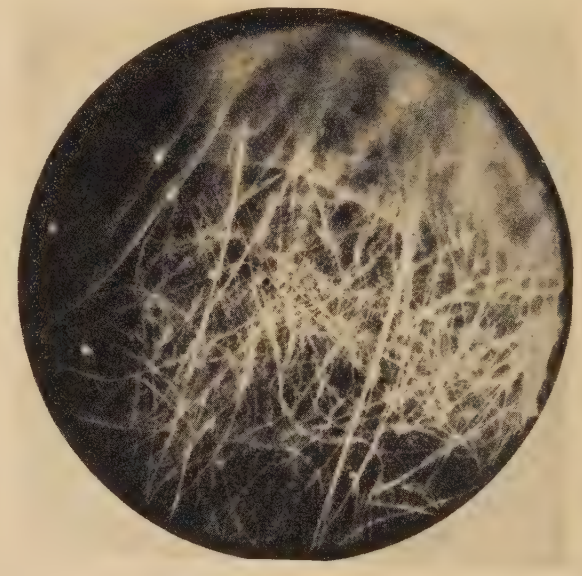


Fig. 3. Gelartige Abscheidung von Cyclohexyl-1-cis-cyclohexandiol 1,2 aus Wasser. Leitz Spiegelkondensor, Apochromat 3 mm mit Aperturblende und Periplanat. Okular 4mal. Vergrößerung 260mal (1 mm = 3,8 μ).

[3]) Eventuell unter einer gewissen Mitwirkung der anderen Komponente.

[4]) Nämlich von dem niedermolekularen Lösungsmittel oder einer Lösung der gelbildenden Komponente in diesem.

[5]) Nach H. R. Kruyt, Chim. et Ind. **42**, 1 (1939). Auch sei hier auf den erst nach dem Abschluß dieser Arbeit erschienenen schönen Aufsatz von E. Manegold, Kolloid-Z. **96**, 186 (1941) verwiesen.

[6]) Abbildung nach A. Frey-Wyssling, Submikroskopische Morphologie des Protoplasmas und ihrer Derivate (Berlin 1938) (vgl. auch Fußnote 14).

[7]) Nomenklaturvorschlag von A. Frey-Wyssling, loc. cit.

[8]) Bei einigen stark zur Bildung von einseitig ausgewachsenen Kristallen neigenden organischen Ver-

Bei der Kieselsäure bzw. den Metallhydroxydgelen spielen wohl entweder ähnliche Erscheinungen oder durch Komplexbildung entstandene größere lockere Molekulargerüste eine Rolle. Als ganz rohes Schema eines Gels aus anisodimensionalen übermolekularen Teilchen kann man die Fig. 1d betrachten[5]). Nach diesen Auffassungen lägen den Gelen durchweg mehr oder weniger locker gebaute räumliche netzartige Strukturen zugrunde[9]). Die Flüssigkeit befindet sich innerhalb der „Maschen" des Netzes.

2. Gele und Quellung bzw. Entquellung.

Die Quellungserscheinungen sind eng mit dem Gelzustand verknüpft. Die Quellung hochmolekularer Substanzen führt zu gelartigen Gebilden, und diese Art der Quellungserscheinungen ist, wie schon oben bemerkt, ausschließlich an Stoffe mit großen Molekülen geknüpft.

Nach den Untersuchungen von Katz[10]), Schulz[11]) u. a. sind diese Aufquellungserscheinungen mit den Lösungserscheinungen niedermolekularer Stoffe nahe verwandt. Beim Auflösen mancher hochmolekularer Substanzen bildet die Quellung auch öfters den Übergang zur Lösung[12]). Umgekehrt führt die Quellung nicht immer zur völligen Lösung, manchmal ist sie auch begrenzt. Das hängt einerseits von der Art des Quellungsmittels (begrenzte Quellung der Zellulose in Wasser, der Nitrozellulose in Alkohol) oder von der Temperatur (Gelatine in Wasser) ab, andererseits kann begrenzte Quellung durch eine stellenweise gegenseitige Vernetzung linearer Moleküle durch valenzmäßige „Querbrücken" bedingt sein. Ein bekanntes Beispiel davon findet man in der Arbeit von Staudinger und Husemann über schwach vernetztes Polystyrol[13]), weiter bei mäßig vulkanisiertem Kautschuk. Stark dreidimensional vernetzte hochmolekulare Stoffe (wie z. B. hochvulkanisierter Kautschuk, Phenolformaldehydharz) quellen fast überhaupt nicht mehr und sind dann natürlich auch unlöslich.

Wir wollen uns aber vorläufig nicht weiter mit diesen Aufquellungserscheinungen befassen, sondern uns der Entquellung von aus einer Lösung entstandenen Gelen zuwenden.

Hier können wir nun zwei extreme Typen unterscheiden. Es gibt Gele, wie z. B. die aus van Bemmelens klassischen Arbeiten bekannten Kieselsäuregele, die sich beim Austrocknen wenig zusammenziehen. Von einem bestimmten Flüssigkeitsgehalt ab bleibt ihr Volum konstant, und die weitere Austrocknung geht so vor sich, daß die Flüssigkeit in den feinen Hohlräumen des Gerüstes allmählich durch Dampf ersetzt wird. Schließlich hinterbleibt ein poröses Gebilde, ein Aerogel.

Beim Austrocknen „bleibt das Gerüst stehen", und man könnte von einem starren räumlichen Netz sprechen[13a]). Diese Erscheinung ist eigentlich auch ganz geläufig. Es ist gar nicht so leicht einzusehen, wie ein räumliches Netzwerk, wie z. B. das in Fig. 1d dargestellte „entquellen" sollte. Doch gibt es bekanntlich eine ganze Reihe von aus Lösungen entstandenen Gelen, die bei der Flüssigkeitsentziehung ihr Volum immer weiter vermindern, bis zuletzt ein kompaktes sogenanntes Xerogel entstanden ist (z. B. Gelatine, Agar, Zellulose, Kautschuk). Ihr Gerüst besitzt anscheinend die Fähigkeit, sehr stark zu schrumpfen. Kruyt[5]) hat daraus die Konsequenz gezogen,

bindungen ist bei rascher Kristallisation Gelbildung zu beobachten. Ultramikroskopisch beobachtet man dann Filze aus sehr langen und dünnen Kristallfäden, die kontinuierlich in nicht mehr mikroskopisch auflösbare Gelpartien übergehen. In Fig. 3 ist eine eigene Mikroaufnahme aus dem Jahre 1923 an einem in wässeriger Lösung zur Gelbildung neigenden Präparat von Cyclohexyl · 1 · cis-cyclohexandiol 1,2 abgebildet, und zwar an einer Übergangsstelle zwischen dem mikroskopisch nicht mehr auflösbaren Gel und mikrokristallinen Anteilen. Deutlich sind feine und feinste fadenförmige Gebilde erkennbar. (Bei längerem Stehen rekristallisiert das Präparat zu gröberen Nadeln). Bei Seifengelen sind bekanntlich ähnliche Strukturen beobachtet worden (R. Zsigmondy und W. Bachmann, Kolloid-Z. **11**, 145, 1912; P. A. Thiesen, Kolloid-Z. **46**, 352, 1928.)

[9]) Natürlich könnte man auch aus zweidimensional ausgewachsenen, blättchenartigen Gebilden bzw. Teilchen mit Fortsätzen zusammenhängende Gerüste aufbauen (Fig. 1c). (Zum Beispiel Ferrihydroxydgele.) Siehe auch Wo. Ostwald, Fußnote 1.

[10]) J. R. Katz, zahlreiche Arbeiten; Übersicht in Erg. exakten Naturwiss. **1924**, 316; **1925**, 154.

[11]) G. V. Schulz, ebenfalls mehrere Arbeiten; siehe z. B. Z. physik. Chem. Abt. A **184**, 1 (1939), dort weitere Literatur.

[12]) Ganz kurz gesagt kann man behaupten, daß die den Lösungsvorgang einleitenden energetischen Wechselwirkungen zwischen Substanz und Lösungsmittel und das Eindringen der ersten Lösungsmittelmengen in die quellende Substanz verhältnismäßig rasch verlaufen, jedoch die hauptsächlich noch mit Entropiezunahme verbundene Dispersion der Moleküle weiter sehr langsam fortschreitet, weil die Diffusionsgeschwindigkeit der letzteren sehr klein ist, zumal auch die Zähigkeit des Mediums in der anfangs noch relativ konzentrierten „Lösung", die die quellende Masse darstellt, noch sehr groß ist. (Die makro-Brownsche Bewegung, welche das Auseinanderstreben der Moleküle bewirken muß, ist noch sehr wenig intensiv.)

[13]) H. Staudinger und E. Husemann, Ber. Dtsch. chem Ges. **68**, 1618 (1935).

[13a]) Siehe die inzwischen erschienene Veröffentlichung von E. Manegold, loc. cit.

daß diese Gele ein bildsames Gerüst enthalten müssen und schließt auf eine Faltung der Kanten des Netzes („pliage des parois du réseau"). Dieser Konsequenz kann man sich tatsächlich schwer entziehen; ohne sie könnte die starke Volumsabnahme des Gerüstes nicht stattfinden[13b]).

Die beiden Arten von Gelen sind von Freundlich (nicht ganz glücklich) als nicht elastische und elastische Gele bezeichnet worden. Später spricht er von porös und nicht porös eintrocknenden Gele.

Es ist auffallend, daß die Substanzen, die Gele mit einem starren Gerüst aufweisen, bloß aus Lösungen gequollene Gele zu bilden imstande sind, also im trockenen Zustande nicht aufquellen können, während die Substanzen, die durchweg Gele mit bildsamen Gerüsten bilden, auch als Xerogel aufquellen können.

Es ist nun verlockend, die Biegsamkeit der Teilchen, welche die Kanten (bzw. „Balken") des Netzgerüstes bilden, mit der „Biegsamkeit" (Knäuelungsmöglichkeit) der molekularen Ketten in Verbindung zu bringen. Die Netze wären dann Molekulargerüste, wie sie schon früher von Wo. Ostwald als mögliche Strukturformen vorgeschlagen worden sind[14]).

Die öfters unbegrenzte allmählich zur molekulardispersen Lösung überführende Aufquellbarbeit dieser Gele ist ebenfalls mit der Vorstellung der molekularen Quellung in Übereinstimmung[11]).

Allerdings stellt die Art, wie man sich das „Einfalten" beim Entquellen denken soll, noch ein nicht einfaches Problem dar. Andererseits wäre es klar, wieso die andere Klasse von Gelen, die gequollen sich nur aus Lösungen bilden können und die wohl aus starreren übermolekularen Teilchen bestehen, nicht ganz entquellen können[15]). Es fehlt ihren Bausteinen eben anscheinend jene Fähigkeit der Einfaltung.

Es gibt nun auch noch andere Gründe, die für molekulare Gestaltsveränderungen, welche sich mit Knäuelungs- und Entknäuelungsvorgängen vergleichen lassen, beim Entquellen und Quellen sprechen. Ich habe darauf neuerdings in meinem Dresdener Vortrag an dieser Stelle hingewiesen[16]). Es handelt sich um den Fall des schwach vulkanisierten Kautschuks, der nach den heutigen Auffassungen im isotropen, ungedehnten Zustand als schwach, aber durchgehend vernetztes System von geknäuelten Fadenmolekülen aufzufassen ist. Ich habe dort an einer schematischen Figur, die hier in Fig. 4 noch einmal abgebildet ist, gezeigt, wie man beim Aufquellenlassen des amorphen isotropen Kautschuks (Fig. 4, Bild 3) nicht daran vorbeikommen kann, eine Streckung, also ein Entfalten, der Molekülfäden anzunehmen (Bild 1). Dort wurden auch die Konsequenzen dieser Auffassung mit bezug auf die Dehnbarkeit und den Orientierungsver-

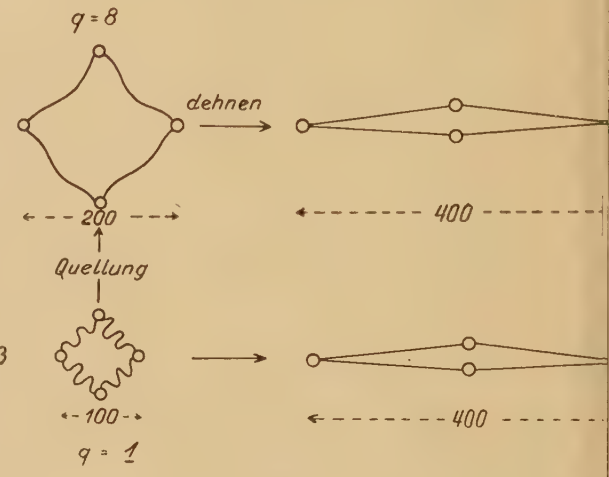


Fig. 4

lauf beim Dehnen im ungequollenen und im gequollenen Zustand besprochen. Diese sind beim Kautschuk noch kaum untersucht worden, dagegen haben wir dann zugleich betont, daß die Erscheinungen sich bei den Zellulosegelen gerade so ergeben, wie es nach diesem Schema zu erwarten wäre.

Bild 1 (Fig. 4) würde das frisch aus der Lösung gebildete isotrope Zellulosegel darstellen. Es kann mit einer relativ geringen Dehnung von etwa 100 Proz. in den orientierten Zustand (Bild 2) übergeführt werden. Das trockene Objekt (Bild 3) mit eingefalteten („geknäuelten") Netzkanten dagegen braucht dazu eine viel größere Dehnung von mehreren hunderten Prozenten.

Eine solche Vorstellung ermöglicht also die Deutung einer Reihe sonst schwerverständlicher Beobachtungen.

[13b]) Hierzu auch die interessante Arbeit von W. F. Busse, J. phys. Chem. **36**, 2862 (1932).

[14]) Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **40**, 58 (1926); **69**, 339 (1934); **80**, 375 (1937); W. Haller, Kolloid-Z. **56**, 257 (1931).

[15]) Es sei darauf hingewiesen, daß mehrere Fälle bekannt wurden, wobei entquellbare Gele durch bestimmte Eingriffe, z. B. Ersetzen der Imbibitionsflüssigkeit durch eine andere, in starre umgewandelt wurden. S. S. Kistler, J. physic. Chem. **36**, 52 (1932); P. H. Hermanns, Kolloid-Z. **82**, 58 (1938).

[16]) Kolloid-Z. **96**, 311 (1941).

3. Erweiterung der Vorstellung über das „Einfalten" der Elemente des Gelgerüstes beim Entquellen.

Das in Fig. 4 gegebene Schema mutet, besonders im Falle der Zellulosegele, noch etwas befremdend an. Es ist doch schwer einzusehen, daß die ziemlich steifen Zellulosemoleküle sich bei der Entquellung derart stark einfalten könnten. Dabei würde außerdem eine derart ausgeprägte Unordnung im kleinen entstehen, daß die bei dem Eintrocknen sicher beobachtete Zunahme des kristallinen Anteiles (Rekristallisation) schwer zu deuten wäre. (Die gleiche Schwierigkeit würde sich für die Erklärung der Kristallisation des amorphen Kautschuks beim Gefrieren ergeben.)

Es ist nun die Frage, ob man das rohe schematische Bild der Fig. 4 durch ein anderes ersetzen kann, das diese Schwierigkeiten vermeidet. Wir glauben, daß dies nun wieder unter Heranziehung des Kratky'schen Postulates der Ordnung in kleinsten Bereichen[17]), das sich schon früher als zweckmäßig ergeben hat, möglich ist[18]).

Fig. 5. Schematische Darstellung eines aus „Fransenmizellen" aufgebauten gequollenen isotropen Zellulosegels mit Ordnung in kleinsten Bereichen.

Die schon früher veröffentlichte Fig. 5 gibt ein schematisches Bild von einem gequollenen isotropen Zellulosegel, das aus „Fransenmizellen" aufgebaut ist; sie gibt auch die Gerüstbildung wieder. In Fig. 6 sehen wir das gleiche Prinzip der Anordnung, noch schematischer wiedergegeben für längliche Teilchen, über die weiter nichts vorausgesetzt sei[19]). Es könnten z. B. auch Molekülfäden sein[20]).

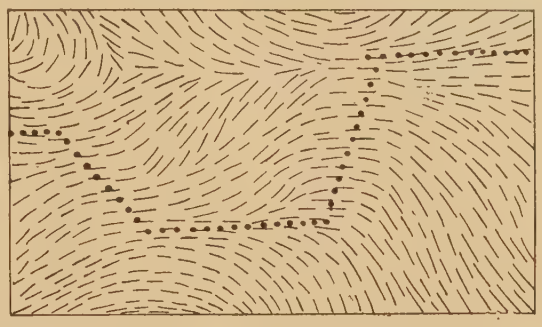


Fig. 6. Wie Fig. 7 mit schematischen länglichen Teilchen[19]).

Beide Vorstellungen zeigen, daß die in der Richtung der Längsachsen hintereinander liegenden Teilchen auf räumlich gebogenen Linienzügen liegen. Das ist notwendig, damit in größeren Bereichen Isotropie der Anordnung zustande kommen kann. Da eine ähnliche Anordnung schon im nicht zu verdünnten flüssigen Sol zu erwarten ist[18]), ist sie auch im frisch koagulierten Gel durchaus wahrscheinlich.

Was sind nun die Konsequenzen beim Entquellen? Dabei werden sich die Teilchen nähern müssen, indem die zwischengelagerte Quellungsflüssigkeit allmählich verschwindet. Eine gegenseitige Verschiebung der Teilchen in der Richtung ihrer Längsachsen wird dabei nicht stattfinden, da es dafür ja gar keine Gründe gibt. Es ist außerdem bekannt, daß gerade der Verschiebung der Teilchen in dieser Richtung größere Widerstände entgegenstreben[21]). Das bedeutet nun aber, daß der Krümmungsradius der soeben genannten Kurvaturen in der Struktur beim Entquellen an allen Stellen kleiner werden muß. Es sei dies an der schematischen Fig. 7 näher erläutert. Im Bild A sind zwei Kreisbogen mit gleichem Mittelpunkt

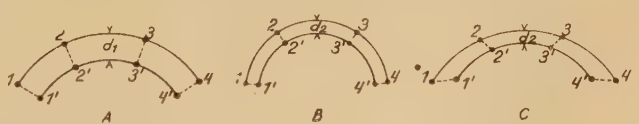


Fig. 7

[17]) O. Kratky, Kolloid-Z. **68**, 347 (1934).
[18]) P. H. Hermans, Kolloid-Z. **83**, 71 (1938).
[19]) Die punktierte Linie in diesem Bild ist hier nicht zu beachten.
[20]) Für den heutigen Zweck denke man sich die Teilchen in Fig. 7 länger und jedes für sich schwach gebogen.
[21]) Siehe z. B. P. H. Hermans, Kolloid-Z. **83**, 77 (1938); **88**, 175 (1939).

und dem Abstand d_1 dargestellt. Sollen diese sich an allen Stellen gleichmäßig nähern bis auf den Abstand $d_2 < d_1$, während keine Verschiebung längs des Kreises gestattet ist, so ist das nur möglich, indem man ihren Krümmungsradius verkleinert. Es zeigt dies Bild 7b, wo die Punkte 1,1 und 2,2 usw. einander radial (also auf kürzestem Wege) genähert sind. Schiebt man dagegen die Kreisbogen einfach aufeinander zu, ohne gleichzeitig den Krümmungsradius zu verringern, so muß, wie Bild 7c zeigt, auch die verbotene Verschiebung in tangentialer Richtung stattfinden. Das würde derart große Spannungen im Gel hervorrufen, daß diese Art der Verschiebung nicht stattfinden wird und die Verkleinerung des Krümmungsradius bevorzugt werden muß.

Betrachten wir nun wieder die Fig. 5 und 6 und stellen wir uns die isotrope Entquellung dieser Strukturen vor, so wird damit also ebenfalls zwangsläufig eine Verminderung der Krümmungsradien aller Kurvaturen einhergehen müssen. Das ganze Gebilde schrumpft ein unter Einfaltung der Kettenzüge[22]). Dabei bleiben nun aber die benachbarten Ketten einander annähernd parallel orientiert, so daß die stellenweise Ausbildung gittermäßig geordneter Bereiche (Rekristallisation bei der Entquellung) eher möglich und verständlicher scheint als beim Bilde der Fig. 4.

4. Deformation und Orientierung.

Über die Art und Weise, wie man sich die Orientierung der Teilchen beim Dehnen von Strukturen, wie die in Fig. 5 und 6 schematisch dargestellten, vorstellen kann, sei auf diesbezügliche frühere Arbeiten verwiesen[23]).

Hier wollen wir nur noch darauf hinweisen, daß zwischen dem gequollenen und dem entquollenen Gebilde ein ähnlicher Unterschied in der maximalen Dehnbarkeit (bis zur vollständigen Parallelorientierung der Teilchen) vorhanden sein wird, wie in Fig. 4, Bild 1 und Bild 3.

Die Orientierung wird als Funktion des Dehnungsgrades beim gequollenen Gel rascher verlaufen als beim entquollenen. Dabei ist eine ähnliche Beziehung zwischen Orientierungsgrad und den Dehnungsgraden in gequollenem und entquollenem Zustand zu erwarten, wie sie von uns bei der Zellulose experimentell aufgefunden wurde (sogenannte v_t-Regel) und wie man sie auch z. B. beim schwach vulkanisierten Kautschuk zu erwarten hat.

Eine Konsequenz des hier geschilderten Strukturbildes, die sich auch ohne weiteres direkt aus der v_t-Regel ableiten läßt, ist, daß die maximale Dehnbarkeit im gequollenen Zustand sich umgekehrt proportional der dritten Wurzel aus dem Quellungsgrad verändern muß. (Durch Betrachtung der schematischen Fig. 4 ist dies leicht einzusehen.) In einer demnächst erscheinenden Arbeit werden wir nachweisen, daß diese Schlußfolgerung für isotrope Hydratzellulosefäden tatsächlich zutrifft.

Auch das „Erinnerungsvermögen" mancher Gele, das ihnen die Tendenz verleiht, beim Wiederaufquellen nach der Trocknung das ursprünglich bei ihrer Bildung aus der Lösung eingenommene Volumen wieder anzustreben[24]), läßt sich mit Hilfe des geschilderten Strukturbildes besser verstehen.

5. Schlußbetrachtungen.

In der soeben entwickelten erweiterten Vorstellung über die Vorgänge beim Entquellen ist ein noch nicht ganz geklärter Punkt die Frage, welche Rolle die ursprünglich bei der primären Koagulation des Gels entstandenen „Haftpunkte" spielen. In dem rohen Schema der Fig. 4 war das ohne weiteres klar zu sehen, während in dem modifizierten Bilde diese Haftpunkte nicht ohne weiteres mehr erkennbar sind. Das ist aber vielleicht sogar ein Vorteil und beeinträchtigt jedenfalls nicht das Wesen der neuen Gedankengänge. Beim vulkanisierten Kautschuk, wo die Haftpunkte reelle chemische Querbrücken sind, werden sie beim Quellen und Dehnen unverändert bestehen bleiben. Bei der Zellulose, wo wir uns die ursprünglichen Haftpunkte durch Kohäsionskräfte vermittelt denken müssen, kommen bei der Entquellung wohl noch immer neue Haftpunkte hinzu. In den zuletzt gegebenen Vorstellungen beeinträchtigt das aber nicht den allgemeinen Verlauf der Dehnungsvorgänge, so wie sie früher von uns gedeutet wurden[21]). Man kann aber z. B. noch diskutieren, ob die Haftstellen bei der Zellulose nicht beim Entquellen größer werden (Zunahme der Berührungsflächen zwischen den einzelnen Ketten, z. B. bei der gleichzeitig erfolgenden Rekristallisation).

Weiter ist die Frage aufzuwerfen, ob nicht auch für den Fall der kautschukartigen Sub-

[22]) Bei genauerer Überlegung zeigt sich dieser Vorgang noch etwas verwickelter, als er hier vorgestellt wurde. An bestimmten Stellen werden auch hier noch gewisse Spannungserscheinungen auftreten, die aber wohl in jedem entquollenen Gel anzunehmen sind.

[23]) P. H. Hermans, IV. Mitt. Kolloid-Z. **83**, 71 (1938); XI. Mitt. Kolloid-Z. **88**, 172 (1939).

[24]) H. R. Procter, Kolloid-Beih. **2**, 243 (1911); C. Ph. Hennemann, Diss. (Utrecht 1929).

stanzen Vorstellungen von der Art der Fig. 5 und 6 heranzuziehen sind, anstatt derjenigen ähnlich Fig. 4. Auch die ziemlich leicht erfolgende Kristallisation des isotropen amorphen Kautschuks wäre dann besser zu verstehen[25]).

In solchen Fällen, wo orientierte Strukturen vorliegen, wie z. B. bei natürlichen Zellulosefasern bzw. gut orientierten künstlichen Fasern, Kollagenfasern usw., können Veränderungen des Quellungsgrades gut ohne wesentliche Veränderungen in der geometrischen Gestalt der Feinbauelemente gedacht werden. Das ist wohl auch der Grund dafür, daß die Notwendigkeit der hier entwickelten Anschauungen nicht schon eher in den Vordergrund gerückt worden ist. Bei isotroper Entquellung kommt man aber daran nicht vorbei.

Findet beim Aufquellenlassen einer geordneten Struktur eine Retraktion statt, mit gleichzeitigem Zurücklaufen des Orientierungsgrades (wie es bekanntlich meistens — und auch bei der Zellulose — der Fall ist), dann hat man schon bei einer nachherigen Entquellung, wobei die Orientierung wieder konstant bleibt, mit solchen Einfaltungsvorgängen zu rechnen[26]).

6. Zusammenfassung.

Aus einer Diskussion der Gelstruktur wird in Anschluß an frühere Betrachtungen von H. R. Kruyt die Schlußfolgerung abgeleitet, daß beim Entquellen isotroper, sogenannter nicht porös eintrocknender Gele, Gestaltsveränderungen der Kanten bzw. Balken des dreidimensional netzartig zusammengebauten Gerüstes stattfinden müssen, die als Einfaltungs- bzw. Einknäuelungsvorgänge aufzufassen sind. Da dieser Geltypus in erster Linie unter den hochmolekularen Substanzen mit linearen Makromolekülen vertreten ist, können diese Gestaltsveränderungen zweckmäßig mit der Gelenkigkeit der Molekülketten in Verbindung gebracht werden.

Mit Hilfe dieser Vorstellungen ist es nunmehr möglich, einige sonst schwer verständliche Erscheinungen, die bei quantitativen Untersuchungen über Deformations- und Orientierungsvorgänge isotroper Zellulosegele beobachtet worden sind, zwanglos zu deuten, namentlich die mit abnehmendem Quellungsgrad abnehmende Orientierung als Funktion des Dehnungsgrades und die dabei gefundene, sogenannte v_t-Regel.

Eine weitere Konsequenz dieser Vorstellungen ist, daß die maximale Dehnbarkeit in gequollenem Zustand bei anwachsendem Quellungsgrad q umgekehrt proportional der dritten Wurzel aus q abnehmen muß. Ihr experimentelles Zutreffen soll in einer folgenden Arbeit dargetan werden.

In Verbindung mit dem Kratky'schen Postulat einer Ordnung in kleinsten Bereichen, das auch mit den neueren Auffassungen über die Struktur der Flüssigkeiten in Übereinstimmung steht, ergibt sich eine erweiterte bildmäßige Vorstellung von dem Entquellungsvorgang beim isotropen Gel. Diese kommt darauf hinaus, daß Entquellung und Aufquellung mit einer Verringerung bzw. Vergrößerung des Krümmungsradius an allen Stellen des Gelgerüstes einhergeht. Dieses Bild macht dann auch die sonst schwerverständlichen Rekristallisationserscheinungen beim Entquellen bzw. Abkühlen isotroper Gele eher begreiflich.

* * *

Der Autor ist dem „Hoogewerff-Fonds" für die Unterstützung der Experimentalarbeiten, die zu diesen Betrachtungen geführt haben, zu großem Dank verpflichtet.

[25]) Die Tatsache, daß beim Dehnen des Kautschuks das Röntgenbild darauf hinweist, daß schon beim ersten Entstehen von Kristallinterferenzen die „Kristallite" mit ihren Längsachsen völlig in der Dehnungsrichtung orientiert liegen (also schon lange bevor der maximale Dehnungsgrad erreicht ist), wäre in guter Übereinstimmung mit den früher entwickelten Vorstellungen über den Mechanismus des Dehnungsvorganges (Fußnote 21). Von G. L. Clark (Ind. Engng. Chem. **31**, 1397, 1939) wurde nachgewiesen, daß beim Abkühlen eines teilweise gedehnten Kautschukstreifens, die Interferenzen entlang den Debye-Scherrer-Kreisen auswachsen, so daß schließlich das gleiche Bild teilweise orientierter Kristallite entsteht, wie man es bei der Zellulose von vornherein beobachtet. Beim weiteren Anwachsen der zuerst durch die Dehnung entstandenen und völlig orientierten kristallinen Bereiche kommen also weniger orientierte hinzu. Auch diese Erscheinung läßt sich dann ohne Zwang deuten.

[26]) Wenn nicht, wie z. B. unter Umständen bei gewissen natürlichen Eiweißfasern, durch einen besonderen Mechanismus die Orientierung dabei wieder besser wird.

Referate.

I. Grenzschichtforschung

(Physik und Chemie der Grenzschichten, Kapillarität, Adsorption, heterogene Katalyse usw).

Margenau, H.-New Haven, und W. G. Pollard-Knoxville, **Die Kräfte zwischen neutralen Molekülen und Metalloberflächen.** (Physic. Rev. [2] **60**, 128, 1941.)

Unterscheidung der zwei Adsorptionsarten: der Chemoadsorption, bedingt durch Restvalenzen, die durch Temperaturerhöhung zunimmt, und der physikalischen oder van der Waals'schen, die bei Temperaturerniedrigung zunimmt. Nur die chemische Adsorption erfordert Aktivierung (deshalb hierfür auch die Bezeichnung aktivierte Adsorption).

Da bei der van der Waals'schen Bindung nur sehr wenig Energie frei wird, wird das in der Kälte adsorbierte Gas bei Temperatursteigerung leicht wieder abgegeben. Dafür steigt nun die Chemosorption, die erst bei beträchtlich höheren Temperaturen wieder rückgängig ist. Nur die bei der van der Waals'schen Adsorption frei werdenden Kräfte werden hier gemessen. Denn die Vorgänge bei der Chemosorption sind noch zu verwickelt, da katalytische Vorgänge und ihre Abhängigkeit von der Metalloberfläche hinzukommen. R. E. Lg.

Stamm, A. J., und M. A. Millett-Madison, **Die innere Oberfläche von Zellulosestoffen.** (J. physic. Chem. **45**, 43, 1941.)

Die Größe der äußeren (mikroskopisch erkennbaren) Oberfläche (von Filtrierpapier oder mit Alkohol-Benzol extrahierten Zuckerrohrstücken) wird bestimmt durch Sorption aus nichtquellenden [d. h. nicht ins Innere dringenden] Flüssigkeiten. Dazu eignet sich eine Lösung von Stearinsäure in Benzol, woraus die Stearinsäure adsorbiert wird. (Aus einer Lösung von Stearinsäure in Alkohol oder Azeton wird dagegen von Zuckerrohr das Lösemittel adsorbiert.) Ein Gramm Zuckerrohr zeigte hiernach $2{,}2 \cdot 10^3$ qcm äußere Oberfläche. — Zur Bestimmung der Gesamtoberfläche, also einschließlich der inneren, müssen quellend wirkende Flüssigkeiten verwendet werden. Phenol in Wasser erweist sich als wirksamer als Wasser allein. Für diese Gesamtoberfläche wurden $3 \cdot 10^6$ qcm gefunden. R. E. Lg.

II. Film- und Fadenforschung

(einschl. lamellar- und fibrillardisperser Systeme.)

Freytag, H.-Frankfurt a. M., D. Glastechn. Ges. **Versuch einer kurzen Darstellung der Textiltechnologie der Glasfaser.** (Faserforschg **15**, 114, 1941.)

Für die Textilindustrie unterscheidet man ein webfertig erzeugtes Garn, bestehend aus gleichbleibender Anzahl (fast) parallel liegender Glasfäden (= Glasseide) und ein Spinnband (Vorgarn), bestehend aus kurzen Fasern (Glaswolle), das durch Drallgebung zum Glasfasergarn wird.

Verhältnismäßig wenig ist über Sondergläser für diesen Zweck gearbeitet worden. A. Dietzel schmilzt zwei Fäden von Gläsern verschiedener Ausdehnungskoeffizienten zusammen, um die störende Glätte zu vermindern. Andere ätzten die Oberfläche mit HF an oder machten Überzüge nach Art der Appreturmittel.

Untersuchungen von O. Spengler (1938) sprechen für ein Quellungsvermögen der Glasfasern. Es äußerte sich in einem Mischgewebe aus Glasfaser und Jute.

Die zur Zeit angenommenen Grenzen, die zwischen der Textilfaser aus Glas und aus organischem Material bestehen, werden sich wahrscheinlich noch beträchtlich zugunsten des Glases verschieben lassen. R. E. Lg.

Anonym, **Über neuere Verfahren zur Herstellung und Weiterverarbeitung von Glasfasern und Glasgespinsten.** Sprechsaal Keramik, Glas, Email **74**, 359, 1941.)

Patente betr. Glaszusammensetzung und Maschinen für die Fadenbildung. Darin finden sich auch folgende Angaben: „Gewöhnliches Natron-Kalkglas, das im allgemeinen bei etwa 590° schmilzt, besitzt in Form von Glasfasern einen Schmelzpunkt von angenähert nur 120°. (J. H. Thomas 1937)." — Nach einem Patent der Corning Glass Works werden aus Glasfasern unverbrennbare Lampendochte hergestellt. „Der Lampendraht wird mit einem Phenolharz überzogen, das den Docht poröser macht und dadurch verhindert, daß die Flamme die Glasfasern zum Schmelzen bringt." R. E. Lg.

Kögl, F., und E. Havinga-Utrecht, Organ.-chem. Laboratorium der Rijks-Universiteit, **Präparative Studien mit monomolekularen Filmen.** I. Apparatur zur kontinuierlichen Darstellung monomolekularer Schichten. II. Zur Problemstellung, physikalische Hilfsmethoden zur Untersuchung der verwendeten Filme. III. Laktonbildung in monomolekularen Schichten. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas **59**, 249, 323, 601, 1940.)

Im Zusammenhang mit Fragen der Chemie der Auxine sollte versucht werden, monomolekulare Schichten in derartigen Mengen zu erzeugen, daß eine präparative Chemie der monomolekularen Filme möglich wurde. Anstatt sehr große Flüssigkeitsspiegel zur Erzeugung der Filme zu verwenden, wurde eine weitgehend automatisch arbeitende Apparatur entwickelt, bei der der auf relativ kleinem Raum entwickelte monomolekulare Film kontinuierlich mittels einer rotierenden Walze aufgespult wird. Ein Kompressorsystem hält den Film unter stets dem gleichen Oberflächendruck, Filmerzeugung und Filmentfernung sind so gekoppelt, daß stets die Kontinuität gewahrt bleibt. Verwendet man zum Aufspulen des Films silberne Zylinder, so kann man schöne Interferenzfarben beobachten, deren Wechsel auf die aufeinander folgenden Filmlagen zurückzuführen ist.

Eine Reihe von Faktoren geben den in monomolekularen Filmen verlaufenden Reaktionen einen besonderen Charakter. Die H^+- und OH^--Ionenkonzentration ist direkt unter dem Film anders als in den tiefen Flüssigkeitsschichten, Anreicherungen von Schwermetallionen (als Katalysatoren wichtig) können im Film schon früher zu oligodynamischen Effekten führen als bei gleicher Konzentration im dreidimensionalen System.

Die gleiche Ausrichtung durch die Orientierung der Moleküle führt ebenfalls zu ganz besonderen Ver-

hältnissen. Begünstigung oder Behinderung von Reaktionen ist gleichermaßen möglich, auch an die Entstehung optisch aktiver Reaktionsprodukte muß gedacht werden.

Die Veränderungen im monomolekularen Film (Alterung, Zusammentreten zu Kristallaggregaten) lassen sich gut mittels der ultramikroskopischen Untersuchung beobachten, zweckmäßig unter Verwendung eines Kondensors mit hohem Schnittpunkt und einer Petrischale als Trog. Es wird eine Gruppeneinteilung monomolekularer Filme je nach ihrer Beständigkeit gegeben.

Die prinzipiellen Unterschiede bei Reaktionen in dreidimensionalen und zweidimensionalen Systemen (monomolekulare Filme), die insbesondere auch im biochemischen Geschehen innerhalb der Zelle eine wesentliche Rolle spielen dürften, werden am Beispiel der Laktonisierung von ω-Oxyäthyl-stearyl-malonsäure aufgezeigt. Bei p_H 3—6 findet diese in monomolekularer Schicht mit 10^3—10^4mal größerer Geschwindigkeit als in gewöhnlicher Lösung statt.
H. K.

Sobotka, H., und E. Bloch, **Monomolekulare Schichten von Saccharase.** (J. physic. Chem. **45**, 9, 1941.)

Bis hinunter zu 45 Å bleibt die volle Aktivität des Enzyms erhalten. R. E. Lg.

Armi, E. L.-Pasadena, **Phänomene der elektrischen Leitung und Kristallisation in dünnen Filmen, die bei niedrigen Temperaturen niedergeschlagen wurden.** (Physic. Rev. [2] **60**, 162, 1941.)

Elektrische Zerstäubung und Filmbildung von Pb im Hochvakuum bei Temperaturen hinunter bis zu 14° K. In Filmen von 10 Å Dicke nimmt die Leitfähigkeit mit der Zeit erheblich zu, solange die Temperatur unter 100° K bleibt, wahrscheinlich wegen Zusammenschluß der Moleküle zur metallischen Form. Über 100° K vermindert sich die Leitfähigkeit bald bis zum Aufhören, wahrscheinlich wegen Bildung größerer Kristallite. R. E. Lg.

III. Kolloidforschung.

Dunken, H., F. Judenburg und K. L. Wolf, **Orientierungspolarisation und Übermolekülbildung.** (Z. physik. Chem. Abt. B **49**, 43, 1941.)

Durch Anwendung des Massenwirkungsgesetzes wird die Konzentrationsabhängigkeit der Orientierungspolarisation über den gesamten Konzentrationsbereich berechnet. Es ergeben sich zum Teil sehr einfache Beziehungen bzw. Deutungen von empirisch ableitbaren formelmäßigen Zusammenhängen (z. B. van Arkel) zwischen Orientierungspolarisation und Konzentration. In allen Fällen stellt sich heraus, daß vorhandene Meßergebnisse sich auf der erwähnten Grundlage darstellen lassen, daß aber weitere unabhängige Bestimmungen der Gleichgewichtskonstanten und dielektrische Präzisionsmessungen an sehr verdünnten Lösungen notwendig sind. K. Hoffm.

Heß, K., H. Kießig und J. Gundermann, **Röntgenographische und elektronenoptische Untersuchungen der Vorgänge beim Vermahlen von Zellulose.** (Z. physik. Chem. Abt. B **49**, 64, 1941.)

Die durch mechanische Zertrümmerung von organischen hochmolekularen Stoffen bewirkten Zustandsänderungen werden am Beispiel von Zellulosefasern (Fichtenzellstoff) näher untersucht. Durch übermikroskopische Aufnahmen wird die Aufteilung zu Grundfibrillen von 100—750 Å Dicke gezeigt. Durch röntgenographische Untersuchungen ergibt sich, daß der gittergeordnete Zustand der Fibrillen verschwunden ist. Die Gitterordnung läßt sich durch Behandlung mit Wasser wieder herbeiführen, wobei aber nicht natürliche Zellulose, sondern Hydratzellulose zurückgebildet wird. Der bei der Mahlung erfolgende Viskositätsabfall geht auf die Vorgänge zurück, die sich innerhalb der Grundfibrillen abspielen. Durch fortgesetzte Mahlung werden die Grundfibrillen gekräuselt und zu Klumpen verfilzt, ohne daß dabei ein weiterer Bruch der Fibrillen erkennbar wäre. Für die Änderung der Eigenschaften der Mahlprodukte ist nicht nur die Oberflächenvergrößerung, sondern auch die im Inneren der Grundfibrillen auftretende Zustandsänderung wesentlich. K. Hoffm.

Frey, F., **Über die Kondensation von Dämpfen in einem Trägergas.** (Z. physik. Chem. Abt. B **49**, 83, 1941.)

Mit Hilfe einer beschriebenen Apparatur (photographische Auswertung von Nebelkammeraufnahmen) ist es möglich, die Nebelbildung durch adiabatische Expansion bis zu hohen Übersättigungen quantitativ zu beobachten. Es wird die Abhängigkeit der Tröpfchenzahl in der Volumeneinheit in Abhängigkeit vom Übersättigungsgrad bestimmt. Bei Abwesenheit von Ladungsträgern (Ionen) liegt die kritische Übersättigungszahl höher, und die Zunahme der Tröpfchenzahl mit der Übersättigung erfolgt langsamer, als die Anwesenheit derselben. Die Ursache der Erscheinung wird erörtert, und eine von P. Lenard aufgestellte Theorie über die Kondensationsvorgänge besprochen. Die für den adiabatischen Vorgang erforderlichen Bedingungen werden überprüft, und der Einfluß der bei der Kondensation freiwerdenden Wärme wird untersucht. K. Hoffm.

Heymann, E., H. G. Bleakley und A. R. Docking, **Untersuchung über die lyotropen Reihen. I.** (J. physic. Chem. **42**, 353, 1938.)

Nur Rhodankalium wird aus wässeriger Lösung bei 60° C an Methylzellulose positiv adsorbiert. KJ wird nicht adsorbiert, das Bromid, Azetat, Nitrat, Chlorid und Sulfat des K in steigendem Maße negativ. Durch Rhodanid und Jodid wird die Löslichkeit der Methylzellulose gesteigert, durch die anderen K-Salze vermindert. R. E. Lg.

Docking, A. R., und E. Heymann, **Untersuchung über die lyotropen Reihen. II.** (J. physic. Chem. **43**, 513, 1939.)

Die Adsorption der K-Salze an isoelektrische Gelatine fällt in der Reihe: CNS, J, Br, NO_3, Cl, $C_2H_3O_2$, $C_4H_4O_6$, SO_4. Die der Alkalisalze fällt in der Reihe: Li, NH_4, Na, K; die der Erdalkalien in der Reihe: Ba, Ca, Sr, Mg. Von den K-Salzen wird die „Löslichkeit" steigend vermehrt durch Cl, Br, NO_3, CNS. Das Sulfat und Azetat setzen sie herab. Alkalichloride ändern die Löslichkeit nicht. R. E. Lg.

Heller, W.-Minneapolis, **Die nichtisotherme Gel-Sol-Gel-Umwandlung der Mischungen von Gelatine und Methylzellulose.** (J. physic. Chem. **45**, 378, 1941.)

Bekanntlich wird das System Gelatine—Wasser beim Abkühlen, das System Methylzellulose—Wasser beim Erwärmen zur Gallerte. Bei Mischungen der beiden schließt die Gelatinegallerte einen größeren Teil des Sols der Methylzellulose ein. Bei höherer

Temperatur ist es umgekehrt. Dazwischen sind beide im Solzustand.

Das wird [wohl nicht mit Recht] als Koazervation bezeichnet, obgleich die sonst so wichtigen p_H-Verhältnisse hier als bedeutungslos hingestellt werden.

R. E. Lg.

IV. Methoden, Apparate und Analyse.

Fricke, R., O. Lohmann und W. Schröder-Stuttgart, **Kapillaren aus Azetylzellulose für Debye-Scherrer-Aufnahmen.** (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **47**, 374, 1941.)

Sollen bei Debye-Scherrer-Aufnahmen auch Linienbreiten und Intensitäten ausgewertet werden, so ist die Verwendung von Mark-Kapillaren aus Glas nicht zu empfehlen. Es wird über die Anfertigung von Kapillaren aus Azetylzellulose mit praktisch gleichmäßiger Wandstärke berichtet und eine Methode zur genauen Bestimmung des Innendurchmessers dieser Kapillaren geschildert. Beim Vergleich der durch die Azetylzellulose-Kapillaren verursachten diffusen Schwärzung mit der durch Mark-Kapillaren verursachten zeigt sich, daß die Streuung des Röntgenlichtes an den ersteren, bezogen auf die gleiche streuende Masse, bei allen Ablenkungswinkeln geringer ist als die durch Glaskapillaren hervorgerufene. Außerdem konnte bestätigt werden, daß Glas die Interferenzen wesentlich stärker schwächt als Azetylzellulose. W. G. Be.

Nelles, J.-Leverkusen, **Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie. 9. Substitutionen an aliphatischen Verbindungen.** (Angew. Chem. **54**, 77, 1941.)

Während sich das Interesse der Chemiker jahrelang fast ausschließlich der Chemie des Benzols und seiner Derivate zugewandt hatte, und die aliphatische Chemie etwas stiefmütterlich behandelt wurde, ist in den letzten zwanzig Jahren die Entwicklung der Chemie der aliphatischen Verbindungen ganz besonders in den Vordergrund des wissenschaftlichen und technischen Interesses getreten. Einmal sind die wichtigsten Grundstoffe der aliphatischen Chemie erst in den letzten Jahren in genügend großer Menge zugänglich geworden, außerdem hat sich gezeigt, daß die angeblich so resistenten Paraffine gar nicht so reaktionsträge sind. Technisches Interesse hat die aliphatische Chemie vor allem durch die Synthesen des Butadien, der höheren Kohlenwasserstoffe, die als Benzin, Öl oder Paraffin Verwendung bzw. Weiterverarbeitung finden, ferner durch die Herstellung von synthetischen Seifen und Textilhilfsmitteln sowie von Kunststoffen durch Kondensation und Polymerisation aliphatischer Verbindungen gefunden. Die Fortschritte auf diesem Gebiet verdanken wir einer engen Zusammenarbeit von Wissenschaft und Technik. (Die Kolloidchemie der Organokolloide, die fast ausschließlich Probleme der aliphatischen Chemie zum Gegenstand ihrer Untersuchungen hatte, hat einen nicht geringen Teil zu dieser schnellen Entwicklung beigetragen. Ref.)

Während bei den ursprünglichen Methoden der Halogenierung von Kohlenwasserstoffen Gemische verschiedener Chlorierungs- oder Bromierungsstufen entstanden, ist es heute möglich, Monohalogenverbindungen, insbesondere aus Olefinen, unter Anwendung gewisser Katalysatoren am zweckmäßigsten in der Gasphase, herzustellen. Als solche Beschleuniger haben sich vor allem Metallhalogenide erwiesen, daneben wird aber ausführlich über den sogenannten „Peroxyd-Effekt" berichtet, nämlich den Befund, daß geringe Mengen organischer Peroxyde die Halogenierung von Kohlenwasserstoffen beschleunigen. Es gelang kürzlich sogar, Olefine unter Erhaltung der Doppelbindung zu halogenieren.

Im weiteren bespricht der Verf. neuere Verfahren zur Herstellung organischer Fluorverbindungen. Amerikanischen Forschern gelang eine interessante Methode zur Nitrierung gasförmiger Kohlenwasserstoffe mit HNO_3-Dämpfen bei 420° C mit einer Ausbeute von 20 bis 30 Proz. Die Überführung dieser Nitroverbindung in Karbonsäuren wird kurz erwähnt. Der Verf. streift dann neuere Sulfurierungsmethoden, die Herstellung von Fettalkoholen aus C_2H_4, C_3H_6, Aldehyden und Ketonen sowie durch Reduktion von Karbonsäuren und Karbonsäureestern, ferner die Darstellung von Äthern, Aminen, Aldehyden, Ketonen und Fettsäuren. Bei der Luftoxydation von Paraffinen entstehen bekanntlich nicht nur Karbonsäuren, sondern auch Alkohole, Aldehyde, Ketone, Oxyfettsäuren, Laktone usw., doch ist eine bewußte Steuerung dieses Oxydationsprozesses noch nicht möglich. (Insbesondere ist es auch noch nicht möglich, den starken Abbau der Paraffinkette zu verhindern, d. h. Fettsäuren der gleichen Kettenlänge wie der als Ausgangsprodukt benutzten Paraffine herzustellen. Ref.) Ein neueres, in Amerika entwickeltes Verfahren beschreibt die Darstellung von Karbonsäuren aus Olefinen bzw. Alkoholen mit Wassergas unter Anwendung höherer Drucke (700 atü), Temperaturen von 200–400° C und geeigneten Katalysatoren. Abschließend gibt der Verf. noch einen kurzen Überblick über die Umsetzung von Äthylhalogeniden, insbesondere Chloriden, mit Natrium und CO_2 unter Druck und über ein Verfahren, um aus Karbonsäuren die nächst höheren Homologen herzustellen, durch Behandlung der Säurechloride mit Diazomethan. W. G. Be.

V. Mineralogie und Agrikulturchemie.

Ballard, St. S., und L. A. Dean-Honolulu, **Das Verhalten von radioaktivem Phosphor in Lösungen und Böden.** (Proc. Havaiian Acad. Sci., Spez. Publ. **34**, 1940.)

Bei Böden verschiedener Korngröße findet Anreicherung besonders in den kleineren Körnern statt.

R. E. Lg.

VI. Biochemie und Medizin.

Richardson, A. P., **Kongorot, Absorption, Verteilung und Verbleiben im Blut.** (Amer. J. med. Sci. **198**, 82, 1939.)

Nach intramuskulärer und intraperitonealer Gabe steigt der Gehalt im Blut nicht so hoch an wie nach intravenöser. Nach 24 Stunden sind auch nach größeren Gaben nur geringe Mengen noch darin enthalten. Nach dem Verschwinden aus dem Blut sieht man eine Anreicherung in solchen Organen, die größere Mengen von extrazellulärer Gewebsflüssigkeit haben.

Obgleich die Nieren von Katzen und Kaninchen einen höheren Gehalt an Kongorot aufweisen, ist dessen Ausführstätte doch die Galle. R. E. Lg.

Biebl, R.-Wien, **Weitere Untersuchungen über die Wirkung der α-Strahlen auf die Pflanzenzelle.** (Protoplasma **35**, 187, 1941.)

Der Begriff der „Halbwertszeit" zum Abtöten ist für vielzellige Moosblätter ungeeignet, deren feldermäßiges Absterben beruht auf zonenweisen Protoplasmaunterschieden der Zellen; die ersten Schäden treten bei Laubmoosen an den Plastiden, bei Lebermoosen an den Ölkörpern auf. Bei Bryum ist eine für letale Bestrahlungsdauer ermittelte Kurve zur quantitativen Bestimmung der Po-Präparate geeignet gefunden. Manche Moosblätter ergeben in bestrahlten Hälften als Viskositätszunahme gedeutete Krampfplasmolysen und lassen nach schneller Strahlungstötung Permeabilitätserhöhung erkennen. Vitalfärbungen (Neutralrot, Methylenblau, Chrysoidin) zeigen Bestrahlungswirkungen oft erst nach erfolgtem Absterben.

Dem Lebermoosblättchen entsprechen in der Empfindlichkeit die Epidermiszellen von Alliumzwiebelschalen, bei denen durch vielstündige Bestrahlung (4,16 mC Po, 3 mm Entf.) die Membranen aufquellen und die Zellulose zerstört wird. In der dem Absterben vorangehenden Latenzzeit quillt das Plasma in KNO_3, KCl, $MgSO_4$, Harnstoff, Traubenzucker und besonders Glyzerin stark auf und neigt zur Ausbildung von Kappenplasmolysen (stark erhöhte Intrabilität des Plasmas), hingegen führt $CaCl_2$ unter Krampfplasmolyse zu plasmatischen Zerteilungen. — Die lokale Strahlungswirkung wird als chemische Veränderung und Absterben einzelner Zellen beobachtet, von denen keine Diffusion toxischer Substanzen ausgeht; nicht einmal Änderungen der Zellsaftreaktion in direkt anstoßenden Zellen werden gefunden. —r.

Pfeiffer, Hans H.-Bremen, **Von Kontraktilität pflanzlichen Protoplasmas und Vorversuchen zu ihrer quantitativen Erfassung.** (Protoplasma **35**, 265, 1941.)

Die mittels einer stroboskopischen Hilfsmethode analysierten Kontraktionen der Staminalhaarprotoplasten von Tradescantia werden nach Geschwindigkeit und Impuls von Alter, Masse, Möglichkeit des Adhärierens der Protoplasmatropfen und Temperatur modifiziert und hängen wegen der Beeinflussung durch die Viskosität der Objekte wohl noch von weiteren Faktoren ab. Die hypothetische Deutung gründet sich auf die Annahme zu zybotaktischen Gruppen höheren Ordnungsgrades zusammentretender Polypeptidketten (s. Kolloid-Z. **67**, 130, 1934, und die dortige Literatur), welche zu fibrillarer Aneinanderlagerung neigen und die Eigenkontraktilität zeigen sowie dem Protoplasma den Charakter einer Non-Newton'schen Flüssigkeit mit Strukturviskosität verleihen. —r.

Tiel, N. van-Utrecht, **Die Adsorption von Metallen an Golgi-Körpern.** (Protoplasma **35**, 289, 1941.)

Gleich Os werden auch freies Fe, Cu und Au an den G. C. Hirsch'schen Präsubstanzen und den Externa der Golgisysteme, nicht aber an Interna und Golgiprodukten, adsorbiert; ferner wird Janusgrün an Präsubstanzen und jungen Golgisystemen adsorbiert. [Die angewandte Technik beweist, daß die Basalmembran für den kolloiden Eisenzucker, für Vitalfarbstoffe und Askorbinsäure permeabel ist.] —r.

Rella, M.-Wien, **Vitalfärbungsuntersuchungen an Süßwasserhydrozoen.** (Protoplasma **35**, 298, 1941.)

Nur basische Farbstoffe sind zur Vitalfärbung der Hydra-Zellen geeignet und ergeben die beiden Typen des Neutralrots und Methylenblaus. Die Färbung beruht hier auf Diffusion und ergreift vor allem das Endoderm. Entscheidend für die Speicherung ist die C_H; der noch ertragene Grenzwert liegt um p_H 4,5. Salze und Kombinationen solcher steigern die Farbaufnahme ungefähr in der Folge der Hofmeister'schen Reihen; nur Ca steigert sie weit mehr, und NH_4 unterbindet sie völlig, Ba und Al schwach. Kokain und Kokainchlorhydrat hemmen die Aufnahme deutlich (sofern nicht Ca anwesend), andere Narkotizis so gut wie nicht; auch Temperaturerniedrigung ist ohne besonderen Einfluß auf die Farbstoffaufnahme. Die Befunde mit andern Hydrozoen weichen nur wenig ab; zu Versuchen mit pflanzlichen Zellen ergeben sich eine Reihe von Parallelen. —r.

Reuter, Lotte-Wien, **Über die Salzresistenz der Epidermiszellen des Blattes von Pisum sativum. Ein Beitrag zur protoplasmatischen Anatomie.** (Protoplasma **35**, 330, 1941.)

Oberseitige Blattepidermiszellen sind gegen hypotonische KCl-Lösungen resistenter als unterseitige, in der Blattspreite nimmt diese Resistenz von der Spitze aus in bestimmten Richtungen gradientenweise ab. Der osmotische Wert ist bei oberseitigen Zellen höher als bei unterseitigen, doch sind innerhalb der Spreite keine osmotischen oder Viskositätsgradienten zu erkennen (Blattrandzellen zeigen allerdings höhere Viskosität als andere Oberhautzellen). Bei Rückschluß von der Deplasmolysezeit auf die Plasmolysepermeabilität ergeben sich besonders mit Glyzerin die umgekehrten Gradienten wie bei der Hypotonieresistenz; die normale Permeabilität steht in den einzelnen Blattabschnitten im gleichen Verhältnis wie die Plasmolysepermeabilität. [Die von U. Ruge (1940) geforderte Berücksichtigung der Diffusionswiderstände für die Plasmolytika im Gewebe ist noch nachzuholen.] —r.

Schmach, W.-Graz, **Salz- und osmotische Wirkung auf den Vitamin C-Gehalt von Keimlingen.** (Protoplasma **35**, 342, 1941.)

Isoosmotische Salzlösungen ergeben in den Versuchen mit Helianthus-Keimlingen ebenso wie isomolare Lösungen durch das $Ca^{\cdot\cdot}$ und noch deutlicher durch $Sr^{\cdot\cdot}$ einen geringen, stetigen Abfall des Gehalts an Vitamin C, Alkaliionen bewirken eine sehr starke Abnahme, das $Mg^{\cdot\cdot}$ anfangs eine geringe, später eine besonders starke Abnahme (die Exosmose der Askorbinsäure ist direkt nachweisbar). Höhere Konzentrationen der Salze sind nur wenig wirksamer als geringe; Ca-Zugabe oder Brenner'sche Lösung können die Wirkung von Mg- und Alkalisalzen aufheben oder abschwächen. — Die durch Belichtung der Keimlinge hervorgerufene Zunahme an Vitamin C wird durch osmotischen Wasserentzug entsprechend der Konzentration der Plasmolytika stark gehemmt oder aufgehoben. Eigene Versuche beweisen eine Schädigung des Protoplasten durch Osmotika über deren Einwirkungsdauer hinaus. Nicht schon die Plasmolyse, sondern der Wasserentzug dabei soll an der Hemmung der Askorbinsäurebildung schuld sein. —r.

Lepeschkin, W. W.-Wien, **Über die Resistenz des Protoplasmas der Echinodermen-Eier gegen mechanische Eingriffe, seine Fluoideigenschaften und die sogenannte surface precipitation reaction.** (Protoplasma **35**, 364, 1941.)

Durch Drücken und Schlagen auf die Eier werden Koagulationen, körniger Zerfall und Erstarrung hervorgerufen, oder beim Platzen bilden sich kugelige Ballen, unter deren Oberfläche bald eine Adsorptionshaut entsteht; die von L. V. Heilbrunn angegebene Reaktion ist niemals bestätigt worden. Kleine Tröpfchen ($\sim 1\ \mu$) einer dargestellten Protoplasmaemulsion in Meerwasser mischen sich nicht mit diesem, wohl aber mit Verdünnungen oder mit dest. Wasser. Da Adsorptionshäute nur unter der Oberfläche gebildet werden, wird durch Beschleunigung der Erstarrung (niedrige Temperatur, unbalanzierte Salzlösungen, niedrige oder hohe C_H, höhere Ätherkonzentrationen) die Filmbildung erschwert. Nur rasche mechanische Eingriffe sollen für das Eiprotoplasma schädlich sein. —r.

Pfeiffer, Rud.-Graz, **Ca-Mangel und Vitamin C-Gehalt von Vicia faba-Keimlingen.** (Protoplasma **35**, 398, 1941.)

Durch Ca-Mangel und zumal durch solchen bei erhöhter Temperatur sinkt der Askorbinsäuregehalt der Wurzelspitzen der Keimlinge; besonders starker Rückgang an Vitamin C wird an isolierten Wurzeln gefunden (keine Zufuhr aus den Keimblättern und starke Exosmose an der Schnittfläche in die Nährlösung); auf weitere Einzelheiten sei hier nur hingewiesen. —r.

Bank, O.-Brünn, **Der Zellkern als Komplexkoazervat.** (Protoplasma **35**, 419, 1941.)

Dieses Sammelreferat betrachtet im Anschluß an Befunde Strugger's, Bancher's und Bank's den Kern der von jenen untersuchten Allium-Zwiebelepidermiszellen als potentielles Trikomplexkoazervat (aufgebaut aus Zwitterionen [Eiweiß], Kolloidanion [Nukleinat] und Kristalloidkation), dessen Struktur abhängig ist von der C_H und von der Ionenkonzentration überhaupt. Hierzu wird zuerst eine ausgezeichnete Zusammenfassung des Wesens der Koazervate Bungenberg de Jong's und der Wirkung von Neutralsalzen usw. auf diese (doppelte Valenzregel, maximale effektive Attraktion, durchlaufendes Valenzbündel) gegeben. Sodann werden die Abhängigkeit der Kernstruktur von der Ionenkonzentration und von Zuckerwirkungen und die Befunde bei Dunkelfeld- und Vitalfärbungsbeobachtungen behandelt; alle diese Versuchsergebnisse können mit dem angegebenen Prinzip nahezu restlos gedeutet werden. Dieses läßt sich ferner auf viele weitere, hier besprochene Befunde an andern Kernen pflanzlicher und tierischer Zellen (H^+- und Elektrolytwirkungen, bei Vitalfärbungen die Farbstoffkationen als Komplexteilnehmer, die -anionen als Lockerungsmittel, elektrischer Charakter der beiden Kernphasen, Hydratation und Kernschädigungen bei Vitalfärbungen) anwenden und führt zu einer Vorstellung der leptonischen Struktur des Kernes, nach der die Kernmembran die periphere Phase des als Retikulum angenommenen Karyotins ist, und die Molekeln der Karyolymphe großenteils mit aktiven Gruppen des letzteren in Beziehung treten. Ohne das Bestehen eines Eiweißmolekulargerüstes im Sinne von Frey-Wyssling zu bestreiten, sollen doch außer den Eiweißen auch die Nukleinate und darüber hinaus die anorganischen Ionen an der leptonischen Kernstruktur beteiligt sein. Durch die angenommene Vorstellung wird erklärt, wie schon durch ziemlich niedrige Salzkonzentrationen die Komplexbeziehungen des angenommenen Koazervats verstärkt werden und so zur Strukturdifferenzierung führen, während höhere Konzentrationen der Neutralsalze infolge vermehrter Hydratation des Systems die Komplexbeziehungen lockern und das System (und damit seine Struktur) schließlich auflösen müssen. —r.

Jötten-Münster i. W., **Ein experimenteller Beitrag zur Frage der Bedeutung der freien kristallinischen Kieselsäure für das Zustandekommen und die Verhütung von Silikose und Tuberkulose.** (Reichsarbeitsblatt **1941**, Nr. 17, III, 194.)

Im Anschluß an Versuche an Menschen und Tieren wird der Satz von V. Reichmann bestätigt, daß für das Zustandekommen von Silikose Kieselsäure in freier Form notwendig sei. Die zusätzliche Forderung, daß der Staub kristallisiert sein muß, wird durch den Satz von H. Selter gestützt, daß amorphe SiO_2 keine Silikose erzeugt. Die vielfach vorgetragene Anschauung, daß ein Inlösunggehen des Quarzstaubes eine Notwendigkeit sei, wird hier bezweifelt. Nicht nur hierin stimmt Jötten mit L. U. Gardner (1937) überein. Er bestätigt auch dessen Auffassung des Zustandekommens der krankhaften Veränderungen in der Lunge, bei denen die Aufnahme der Quarzteilchen durch Freßzellen (Phagozytose) und deren Zugrundegehen eine wesentliche Rolle spielt. Die Tierversuche hat er weiter fortgesetzt, weil die beim reinen Quarzstaub vorhandene Klarheit noch fehlte bei industriellen Mischstauben. Im allgemeinen zeigte es sich, daß sich die Gefährlichkeit verminderte mit abnehmender Kieselsäuremenge. Er bezweifelt, ob Beimischung von weniger als 1 v. H. Aluminiumstaub zur Verhinderung von Silikose genügt. Versuche mit bis zu 3 v. H. sind noch abzuwarten. Beim Tierversuch wurde Silikose meist verhindert durch Beimischung von 25 bis 50 v. H. Bolus, d. h. reinem Aluminiumsilikat. R. E. Lg.

Höra, J., Pathol. Inst. München, **Wiederauferstehung der Schlummerzellentheorie? Stellungnahme zu den Arbeiten Busse-Grawitz'.** (Z. exper. Med. **108**, 757, 1941.)

Als Hauptstütze der erstaunlichen Feststellungen von Busse-Grawitz, daß vielhundertjähriges Mumiengewebe noch lebensfähig sei, waren Implantationsversuche von Mumienstückchen in Kollodiumkapseln angesehen worden. Neben vielen anderen Einwänden weist Höra nach, daß bei den angeblich positiven Wachstumsversuchen von Busse-Grawitz ein Einwandern von Leukozyten durch Poren der als dicht angesehenen Kollodiummembran stattgefunden hat. Implantationsversuche mit Mumiengewebe in Kapseln aus Cellafiltern mit bekannter enger Porenweite von 1 bis 0,1 μ ergaben keinerlei Anhaltspunkte für das Auftreten belebter Gebilde im Mumiengewebe. Andererseits erfolgt durch die Poren der Membran eine so reichliche Säftediffusion, daß z. B. ein in einem Cellafiltersäckchen eingeschlossener Brown-Pearce-Tumor noch nach siebentägigem Verweilen in der Bauchhöhle des Kaninchens transplantabel war. H. K.

Blumencron, Frhr. W. v.-Berlin, Charité, **Histologisch-klinische Studien zur Frage der Herzdekompensation.** (Z. Kreislaufforschg **33**, 585, 1941.)

Schon Aschoff (1906) hatte festgestellt, daß sich die Herzschwäche nicht in anatomisch nachweisbaren Veränderungen äußert. Im Anschluß an Kutschera (1920) wird hier bestätigt, daß es sich um chemische und physikochemische Änderungen handelt. [Die kolloidchemische Betrachtung wird wohl bald folgen.] R. E. Lg.

Levinson, S. O., F. E. Rubovits und H. Necheles, **Menschliche Serum-Transfusion.** (J. Amer. med. Assoc. **115**, 1163, 1940.)

Bestätigung, daß das aus menschlichem Blut gewonnene Serum sich als Blutersatz nach starken Blutungen bewährt. Da die Agglutinine des Spenderserums durch die Agglutinogene des Empfängerserums gebunden werden, ist keine Rücksicht auf die Blutgruppe notwendig. Mischung verschiedener Sera begünstigt das noch. R. E. Lg.

Hartelius, V., und N. Nielsen, Carlsberg-Lab., Kopenhagen, **Bildung von Hefewuchsstoff durch Erwärmung von Zucker mit Ammoniumhydroxyd.** (Biochem. Z. **307**, 333, 1941.)

Untersucht man das durch Trockenbestimmungen kontrollierte Wachstum von Hefe in Nährlösungen mit 0,1 g Biotin, 0,005 Mol Na-zitrat und 50 g Aneurin, so beobachtet man auf Zusatz einer auf 134° erhitzten Lösung von 0,1 mol Glukose in 0,1 mol Ammoniumhydroxyd eine deutliche Wuchsstoffwirkung, deren Ausmaß sich durch Vergleichsversuche mit β-Alanin bestimmen läßt. Auch andere Monosaccharide, wie Fruktose, Mannose, Galaktose und Arabinose bilden den Hefewuchsstoff beim Erhitzen in ammoniakalischer Lösung, nicht dagegen Disaccharide und Glyzerin. Ebenso findet keine Entstehung des Wuchsstoffes beim Erwärmen der Zucker mit NaOH von entsprechendem p_H statt, während sich bei Erwärmen mit 0,1 mol Ammoniumtartrat bei p_H 1 —11, wenn auch etwas langsamer, die Bildung des offenbar an anwesende Ammoniumionen gebundenen Hefewuchsstoffes in gleichem Umfang vollzieht wie mit 0,1 mol Ammoniumhydroxyd. Manche Ammoniumsalze führen nicht zur Wuchsstoffbildung, weil ihre Säurerestionen hemmend auf sie wirken. Das Tartration scheint die Entstehung wachstumshemmender Stoffe während der Bildung des Wuchsstoffes zu verhindern, denn auch bei Zusatz größerer Mengen erwärmter Glukose-Ammoniumtartratlösung wird keine Hemmung des Hefewachstums beobachtet. Dagegen bilden sich bei Erwärmen von Glukose-Ammoniumhydroxyd neben dem Wuchsstoff auch Stoffe, die nach Überschreiten einer optimalen Zusatzmenge das Wachstum der Hefe hemmen. Sch.

VII. Technische Kolloidforschung.

b) Metallurgie.

Puri, V. S., und G. C. Juneja, **Die Wirkung von anorganischen Kolloiden auf den Elektro-Niederschlag von Nickel auf Kupfer.** (J. Indian chem. Soc. **17**, 581, 1940.)

Zusatz von kolloidem $Al(OH)_3$, $Fe(OH)_3$ oder Se erhöht den Glanz und die Härte dieser Ni-Niederschläge. S bringt eine Verschlechterung. R. E. Lg.

k) Seifen, Öle, Harze, Schmiermittel, Reinigungsmittel, Anstrichfarben usw.

Freund, M.-Budapest, **Über die molekulare Oberflächenenergie von Kohlenwasserstoffölen.** (Öl und Kohle **25**, 500, 1941.)

Verf. beschreibt Versuche zur Bestimmung des zwischen 25 und 50° auftretenden Temperaturkoeffizienten der freien molekularen Oberflächenenergie (Konstante von Eötvös) für eine Reihe von Kohlenwasserstoffen und Kohlenwasserstoffölen, natürlicher und synthetischer Herkunft und mit verschiedenen Eigenschaften, teils paraffinischer und teils zyklischer Natur, mit Molekulargewichten von unter 100 bis etwa 1000.

Es konnte gezeigt werden, daß die Eötvös-Konstante, unabhängig von den chemischen Eigenschaften, mit steigendem Molekulargewicht zunimmt. Ferner konnte den Versuchen entnommen werden, daß eine fast lineare Abhängigkeit des Temperaturkoeffizienten der molekularen Oberflächenenergie von der $^2/_3$-Potenz des Molekulargewichts besteht, die vom Verf. durch eine Gleichung ausgedrückt wird. W. G. Be.

Amsel, O., und H. Stapel, **Bestimmung der Viskosität von Ölen bei Temperaturen unterhalb des Stockpunktes.** (Öl, Kohle, Petroleum **36**, 512, 1940.)

Werden Zähigkeitsmessungen unterhalb des Stockpunktes durchgeführt, so erhält man besonders bei paraffinierten Ölen, je nach der Vorbehandlung des betreffenden Öles, voneinander abweichende Ergebnisse. Es hat sich nämlich gezeigt, daß im Gebiet unterhalb des Stockpunktes das Zähigkeitsverhalten der Öle weitgehend von der Beschaffenheit der ausgeschiedenen Paraffinkristalle abhängt. Es wird daher vom Verf. die Ansicht vertreten, daß die nach einer Laboratoriumsmethode bestimmten Zähigkeitseigenschaften eines Öles bei seinem Stockpunkt bzw. unterhalb desselben, nicht als Grundlage zur Berechnung von Rohrleitungen dienen können.

Verf. beschreibt nun eine Apparatur, die es ermöglicht, die Zähigkeit von strömenden Ölen, unter den in Rohrleitungen herrschenden Bedingungen durchzuführen; wobei die Zähigkeit aus den Dimensionen der Rohrleitungen, durch die das zu untersuchende Öl mit bekanntem Druck und bei einer gewünschten Temperatur gepumpt wird, aus der Fördergeschwindigkeit und aus dem Druckverlust, nach dem Hagen-Poiseuille'schen Gesetz berechnet wird. W.G.Be.

Hetzer, J., **Alkylierte aromatische Sulfosäuren (aus einem einstigen Seifen-„Ersatz" werden wichtige Textilhilfsmittel).** (Chemiker-Ztg. **64**, 325, 1940.)

Propylierte Naphthalinsulfosäuren wurden im vergangenen Krieg als Seifenaustauschstoffe entwickelt, heute sind sie in Form der butylierten Naphthalinsulfosäuren wichtige Textilhilfsmittel geworden. W. G. Be.

Greitemann, G.-Kleve, **Die Vereinheitlichung der Untersuchungsmethoden auf dem Fettgebiet.** (Fette u. Seifen **48**, 353, 1941.)

Kurzer geschichtlicher Überblick über die Bestrebungen zur Vereinheitlichung der Analysenmethoden sowie Bericht über den Stand der deutschen und der internationalen einheitlichen Untersuchungsmethoden auf dem Fettgebiet. W. G. Be.

Großfeld, J.-Berlin-Charlottenburg, **Neuere Methoden der Fettuntersuchung in der Lebensmittelkontrolle.** (Fette u. Seifen **48**, 355, 1941.)

Verf. gibt an Hand eigener Arbeiten ein Bild von neueren Fortschritten auf dem Gebiete der Feststel-

lung des Gesamtfettgehaltes sowie der Prüfung auf Milch- bzw. Butterfett.

Für die Fettbestimmung wird empfohlen, eine gewogene Substanzmenge mit einer konstanten Lösungsmittelmenge, und zwar Benzin (Kp. 60—70°), einfach kurze Zeit am Rückflußkühler zu kochen, den Auszug absitzen zu lassen und einen bestimmten Teil der Fettlösung abzudampfen. Es wird ferner auf die Möglichkeit einer quantitativen Fettextraktion durch Alkohol-Benzol verwiesen und die Zuverlässigkeit der Butterfettbestimmung aus der Buttersäurezahl des ausgezogenen Fettes erörtert. W. G. Be.

Lund, J.-Fredrikstad (Norwegen), **Beitrag zur Rhodanometrie der reinen und gehärteten Trane und deren Methylester.** (Fette u. Seifen **48**, 361, 1941.)

Die Bestimmung der Rhodanzahl hat sich neben der Bestimmung der Jodzahl als wichtiges Hilfsmittel zur Charakterisierung von Doppelbindungen in der Fettanalyse erwiesen. Es ist bekannt, daß bei einfach ungesättigten Säuren die Jod- und Rhodanzahlen übereinstimmen, bei mehrfachen Doppelbindungen jedoch die Rhodanzahlen niedriger gefunden werden als die Jodzahlen.

Verf. beschreibt die Darstellung der gewöhnlichen Transorten sowie der Methylester der ursprünglichen und der gehärteten Trane, unterzieht diese einer fraktionierten Destillation und bestimmt die Jodzahlen sowie die Rhodanzahlen dieser Produkte. Bei den stark ungesättigten Fettsäuren der Trane wurden Rhodanzahlen gefunden, die etwa 40—60 Proz. der Jodzahlen betragen. Bei dem Versuch der selektiven Hydrierung der Trane wurde gefunden, daß sich der Wasserstoff vorwiegend an die Doppelbindungen anlagert, die kein Rhodan addieren. Es konnte weiter gezeigt werden, daß die Wasserstoffaddition die Rhodanaddition nicht stört. Erstaunlicherweise konnten während der Hydrierung Fettsäuren mit zwei und drei Doppelbindungen erhalten werden, deren Jod- und Rhodanzahlen übereinstimmten. Ein gleiches Ergebnis erhielt der Verf. bei der Hydrierung der Linolensäure des Leinöls. W. G. Be.

m) Nahrungsmittelchemie.

Pietz, J., **Untersuchungen über Klebereiweiß.** (Jber. Inst. Bäckerei Berlin **32** u. **33**, 18, 1940.)

Kleber aus Weizenmehlen mit hoher Kleberquellzahl werden von aktiviertem Papain leichter abgebaut als die mit niedriger Quellzahl. Das deutet auf chemische Unterschiede hin. Bei ersteren kommt auf ein Äquivalent N mehr S als bei letzteren. Der S ist als Zystin vorhanden. R. E. Lg.

Rotsch, A.-Berlin, Inst. f. Bäckerei, **Untersuchungen über Roggengummi.** (Mühlenlabor. **11**, 1, 1941.)

Während Weizenmehl beim Anrühren mit Wasser leicht eine bewegliche Suspension bildet, klumpt Roggenmehl zusammen. Die viel höhere Viskosität ist bedingt durch höheren Gehalt an sehr quellfähigen Hemizellulosen. Diese Gummi- oder Schleimsubstanz besteht in der Hauptsache aus Pentosen (d-Xylose und l-Arabinose), zu 8 v. H. aus Methylpentosen und 2 v. H. Galaktose.

Versuche, den backtechnischen Einfluß dieser Stoffe durch ihr Auswaschen aus dem Mehl zu bestimmen, waren nicht eindeutig, da die anderen Mehlbestandteile hierdurch auch beeinflußt wurden. R. E. Lg.

n) Wasser.

Harris jr., P. S., A. Goetz und R. L. Tracy-Pasadena, **Ein Kohleträger für oligodynamisch aktives Silber zur Wasserdesinfektion.** (Physic. Rev. [2] **60**, 162, 1941.)

Kleine Zylinder von Lampenschwarz werden durchtränkt mit $AgNO_3$. Nach Trocknung an der Luft wird im Muffelofen erhitzt, bis das Ag in reduzierter Form den C bedeckte. „Aktivierung" des Ag, indem der Zylinder als Anode in einen Elektrolyten gebracht wird. Dann Auswaschen und Trocknen. Das Präparat ist unempfindlich gegen Feuchtigkeit und verträgt Erhitzung über 300° C. Beim Eintauchen in Wasser gibt es etwa 0,5 Teile Ag an 1 Million Teile Wasser ab und soll letzteres keimfrei und geruchlos machen. R. E. Lg.

o) Filtrieren, Klären, Schlämmen, Staubbindung, Zerkleinern, Rauchfrage.

Nitka, H.-Wolfen, **Über die Entstehung, die Beseitigung und die Gefährlichkeit elektrostatischer Aufladungen.** (Chem. Fabrik **14**, 211, 1941.)

Die Untersuchungen bringen eingehende Aufklärungen über diese Fragen. Bei Flüssigkeiten ist das Wichtigste zur Vermeidung der Gefahr die Verleihung einer hinreichenden elektrischen Leitfähigkeit (10^{-10} Ω^{-1} cm^{-1}). Ist das Übel der Aufladung nicht zu umgehen, so sind als Behelfe möglich: Erdung aller leitfähigen Teile, Vermeidung zu hoher Strömungsgeschwindigkeit (bei Äther, $\lambda = 10^{-13}$ Ω^{-1} cm^{-1} ist etwa 1 m/sec zulässig in 1 Zoll Rohren), Verwendung möglichst glatter Rohre und Mündungen, Vermeidung von Zerstäubungen, Zerspritzungen und jeglicher Turbulenz und Vermeidung des Arbeitens im Explosionsbereich des Gemisches von Flüssigkeitsdampf und Luft. Zur Beurteilung der Gefährlichkeit einer Flüssigkeit sind demnach der spez. elektrische Widerstand, die Fluidität sowie Zündfähigkeit und Explosionsbereich des betr. Dampf—Luft-Gemisches wesentlich. — Die Versuche, welche sich auf feste Körper beziehen, wurden an dünnen Azetyl- und Nitrozellulosefolien durchgeführt, die auf Unterlagen verschiedener Leitfähigkeit durch Verdampfen aus dem gelösten Zustande hergestellt wurden. Die Folien wurden bei verschiedenen Trocknungszuständen in einer besonderen Vorrichtung von der Unterlage abgezogen. Am besten vermeidet man hohe Aufladungen durch Verleihung einer genügend hohen Leitfähigkeit an das Material (10^{-10} Ω^{-1} cm^{-1}); wo das nicht geht, sollte man eine möglichst hohe Luftfeuchtigkeit von mindestens 60 Proz. oder eine durch irgendwelche Maßnahmen herbeigeführte Ionisation der Luft erstreben. Der Höchstwert der Ladungsdichte, der sich bei solchen elektrostatischen Aufladungen an Festkörpern ergibt, beträgt theoretisch und experimentell etwa gleichwertig $2{,}7 \cdot 10^{-9}$ Coulomb · cm^{-2}. — Bei Luft—Dampfgemischen ist CS_2 wegen seines großen Explosionsbereichs gefährlicher als C_6H_6 oder Äther. Maßgeblich für die Zündung ist die Funkenenergie; Hochspannungs- und Induktionsfunken gleicher Energie wirken gleich. Bei der Vereinigung der Ladung von 100 qcm der genannten Gemische höchster Brisanz kann schon ein zündfähiger Funken entstehen. Daß so etwas geschehen kann, ja das noch größere Flächenladungen sich vereinigen können, ist Erfahrungstatsache. Allerdings gilt dies nur für die absichtlich zur Untersuchung herangezogenen extremsten Bedingungen. Bei Mischungen geringerer Brisanz sowie bei geringerem und breiter verteilten Ladungen sinkt die Gefahr der Zündung weitgehend ab. Pr.

Bücherbesprechungen.

Physikalische Chemie der Silikate. Von Wilhelm Eitel. 2. völlig neubearbeitete Auflage. 8°. VII, 826 Seiten mit 653 Abbildungen. (Leipzig 1941, Verlag Joh. Ambr. Barth.) Preis brosch RM 54.—, geb. RM 56.70.

Die vorliegende 2. Auflage des wohlbekannten, auch in der vorliegenden Zeitschrift bereits besprochenen Werkes imponiert nicht nur durch das ungeheure Material, das in ihr gesammelt wurde. Das Buch stellt vielmehr die Summe der Erfahrungen und Erkenntnisse dar, die einer der ersten Forscher auf diesem schwierigen Gebiete in mehr als 30 Jahren seltener Hingabe und rastloser Forschertätigkeit gesammelt hat. Obschon der Verfasser stets ausgeht von den Gesichtspunkten, welche die klassische physikalische Chemie bietet, und diese Gesichtspunkte stets so weit als nur irgend möglich auch auf die unter den Silikaten ja häufigen kolloiden Zustandsformen anwendet, muß der Kolloidchemiker doch ehrlich zugeben, daß auch seine Gesichtspunkte nicht etwa von vornherein abgelehnt und zur Seite geschoben werden, wie das auf anderen Teilgebieten der Chemie gelegentlich noch immer zu beobachten ist. Man kann vielmehr als Kolloidchemiker durchaus verstehen, wenn der Verfasser gelegentlich diese oder jene kolloidchemische Auffassung zunächst nur anführt, ohne sich ihr voll anzuschließen. Die Hauptsache bleibt, daß dem Leser möglichst alle wissenschaftlich diskutierbaren Auffassungen einschließlich der kolloidchemischen vorgelegt werden, und in dieser Beziehung erscheint die Objektivität des Verfassers bemerkenswert.

Das Buch ist eine Fundgrube von Aufklärungen, Anregungen und neuen Problemen für den Leser, nicht zum wenigsten für den Kolloidchemiker. Es ist weiterhin das beste und vollständigste Nachschlagewerk über das Gebiet, das wir bisher besitzen. Es ist in summa in Bezug sowohl auf die ungeheure gewissenhafte Arbeit, die in ihm steckt, als auch in Bezug auf die zuweilen mißachtete, aber in der Wissenschaft lebensnotwendige Objektivität der Darstellung das literarische Lebenswerk eines typisch deutschen Fachgenossen. Wo. Ostwald (Leipzig).

Die Entwicklung der deutschen chemischen Fachzeitschrift. Ein Beitrag zur Wesensbestimmung der wissenschaftlichen Fachzeitschrift. Von Dr. phil. Horst Harff. 8°. IV, 139 Seiten, mit 20 Abbildungen. (Berlin 1941, Verlag Chemie.) Preis geb. RM 4.80.

In vorliegender Schrift ist besonders der erste, dokumentarische Teil von allgemeinerem Interesse. Man erfährt aus ihm mancherlei Neues über die Entstehung und die Schicksale namentlich der ältesten chemischen Zeitschriften. So ist es wohl den meisten Fachgenossen wie dem Referenten unbekannt geblieben, daß der Bergrat L. von Crell (nicht zu verwechseln mit dem Mathematiker Crelle vom Journal für Mathematik) zwischen 1778 und 1785 nicht weniger als 6 verschiedene chemische Zeitschriften gründete, und daß überhaupt um die Jahrhundertwende 1800 eine ganz erstaunliche Anzahl chemischer und verwandter Zeitschriften in Deutschland entstand, freilich in der Mehrzahl auch bald wieder verging. Bedauerlicherweise schneidet der Verfasser diese ausgezeichnete historische Zusammenstellung ab mit dem Jahre 1832, dem Jahre, in dem Liebig in die Redaktion der „Annalen der Pharmacie" eintrat. Er meint, daß die Schilderung der Entstehung der zahlreichen weiteren chemischen Zeitschriften nach 1832 darum nicht erforderlich sei, weil die neuen Zeitschriften nichts wesentlich Neues vom Standpunkt der Zeitungswissenschaft aus darstellten, beziehungsweise weil „die chemische Fachpresse mit dieser Zeitschrift (Liebigs Annalen) im Jahre 1832 eine Erscheinungsform gefunden hatte, die sich bis zur Gegenwart mit wenigen Abweichungen erhalten hat, so daß die in dieser Arbeit angestellte Untersuchung mit ihr abschließen darf" (S. 102). Auch später (z. B. S. 115) heißt es, daß Liebig vorbehalten gewesen sei, „nicht nur die Aufgabe der chemischen Fachzeitschrift und der sie gestaltenden Menschen (! Referent) endgültig zu bestimmen, sondern ihr auch die endgültige Form zu geben". Hier kann man allerdings nicht nur von Übertreibung sprechen, sondern auch erheblich anderer Meinung sein.

Bedenklich erscheinen manche Ausführungen des Verfassers über die allgemeinen Fragen der Entstehung und der Aufgaben chemischer wie überhaupt naturwissenschaftlicher Zeitschriften. Als allgemeine Ursache für das Entstehen einer Zeitschrift wird schon zu Anfang der Schrift ein Satz zitiert: „Wenn ein Fachgebiet eine gewisse Höhe erreicht hatte, schuf es sich sehr bald auch eine eigene Publizistik". S. 109 heißt es: „Da der Wert dieser neuen Publikationsform (der Zeitschrift) also erkannt wurde — — ergibt sich die Frage, warum es nicht sofort zur Gründung rein chemischer Blätter kam. Die Antwort hierauf liegt in der Tatsache, daß die Chemie noch unfrei, bzw. unfertig war, das heißt, daß sie die fachliche Höhe noch nicht erreicht hatte, die allein die Kraft zur Schaffung einer Fachpresse zu verleihen vermag." Nun, glaubt wohl ein Chemiker, daß es die 1832 vorhandene „Höhe des Fachgebietes" war, die Liebigs Annalen geschaffen hat? Oder daß die fachliche Höhe der physikalischen Chemie um 1885 „allein die Kraft" war, um die Zeitschrift für physikalische Chemie entstehen zu lassen? Hier liegt eine Verwechslung von Ursache und Wirkung vor. Nicht die damalige „Höhe des Fachgebietes" war die Veranlassung zur Entstehung dieser Zeitschriften. Es waren vielmehr in diesen klassischen Fällen von Zeitschriftengründungen umgekehrt Männer, welche als Wissenschaftler (und auch als Verleger) Mut und Fähigkeit hatten, durch die Gründung und die wissenschaftlichen, insbesondere die synthetischen Wirkungen solcher Zeitschriften das Fachgebiet selbst erst „in die fachliche Höhe" zu bringen. Gewiß gibt es auch Zeitschriften, die z. B. von Gesellschaften gegründet worden sind und die von Redaktionsausschüssen geleitet werden. Hier kann die These des Verfassers vom Primat der „Höhe des Fachgebietes" bei der Entstehung einer neuen Zeitschrift vielleicht noch verteidigt werden. Die allgemeine Auffassung aber, daß Zeitschriften gleichsam der automatische Niederschlag einer gewissen „Höhe des Fachgebietes" sind, ist in der Betonung und Verallgemeinerung des Verfassers bestimmt nicht richtig.

Unzulänglich erscheinen dem Berichterstatter auch die Ausführungen über die Aufgaben chemischer Zeitschriften. Der Verf. übersieht, daß es zum mindesten heute innerhalb der großen Zahl chemischer Zeitschriften ganz verschiedene Typen mit z. T. wesentlich verschiedenen Aufgaben gibt, die an und für sich völlig gleichberechtigt und gleich wichtig sind. So gibt es Zeitschriften vorwiegend für die Zwecke der Forschung, und solche vorwiegend für die Zwecke

der Unterrichtung. Für ersteren Typus seien die heutigen Liebigs Annalen oder die Zeitschrift für physikalische Chemie genannt, für den zweiten Typus das Chemische Centralblatt oder die Chemikerzeitung. Es gibt auch Zeitschriften, die Forschung und Unterrichtung vereinigen, indem sie außer Originalarbeiten Einzel- wie Sammelreferate und Literatur-Übersichten regelmäßig bringen. Zu solchen Zeitschriften gehört z. B. die Kolloid-Zeitschrift. Ferner gibt es Zeitschriften vorwiegend für Wissenschaften, und Zeitschriften vorwiegend für Wissenschaftler. Die Zeitschrift für angewandte Chemie ist z. B. seit geraumer Zeit nicht mehr eine Zeitschrift nur für die angewandte Chemie, sondern in erster Linie eine solche für die angewandten Chemiker, welche die Zeitschrift, wie durchaus verständlich, auch durch Aufsätze rein theoretischen Inhalts aus dem Gebiete der Grundlagenforschung auch über den Stand der Forschung in nicht angewandter Chemie unterrichtet. Es gibt ferner Zeitschriften mit Kurzartikeln (wie etwa die Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft), und solche mit längeren, monographischen Arbeiten, wie etwa die Kolloid-Beihefte. Erstere haben u. a. die Aufgabe, neue Ergebnisse möglichst bald den Fachgenossen zu übermitteln. Letztere bringen die für die Weiterführung der Forschung unbedingt nötigen Einzeltatsachen, das Zahlenmaterial, die genaue Beschreibung der Versuchsmethodik usw. Es gibt ferner chemische Zeitschriften mit einem relativ scharf umgrenzten Interessentenkreis, etwa die Zeitschriften über Zellulose, Kautschuk usw. Es gibt aber auch im Schwerpunkt durchaus chemische Zeitschriften, deren Leserkreis sich nicht nur dauernd über den Kreis der eigentlichen Chemiker weit hinaus erstreckt, zum Beispiel bis zu den kosmischen Physikern, den Mineralogen, Agrikulturchemikern, Zoologen, Botanikern, Medizinern, Pharmazeuten usw., sondern deren ständige Mitarbeiter ebenfalls aus einem derartig weiten Kreis von Forschern stammt. Eine solche Zeitschrift ist z. B. die Kolloid-Zeitschrift, und die auf S. 117 genau im entgegengesetzten Sinne lautende Bemerkung des Verfassers zeigt, daß dieser wohl niemals einen Band der Kolloid-Zeitschrift durchgeblättert hat.

Eine solche, natürlich noch zu vervollständigende Übersicht über die Verschiedenheiten in den Aufgaben chemischer Zeitschriften hätte sich der Verfasser zunächst entwerfen sollen, bevor er an die schwierige Aufgabe ging, allgemeinere Schlußfolgerungen über das „Wesen" der chemischen Zeitschriften zu ziehen. Wo. Ostwald (Leipzig).

Die Methoden der organischen Chemie. Vierter Band. Spezieller Teil. Stickstoffhaltige Gruppen. Unter Mitwirkung von Fachgenossen herausgegeben von Prof. Dr. J. Houben-Berlin. Dritte, völlig umgearbeitete und erweiterte Auflage. Lexikonformat. XXVI, 1034 Seiten mit 12 Abbildungen. (Leipzig 1941, Verlag Georg Thieme.) Preis geb. RM 114.—, brosch. RM 111.—.

Bei der außerordentlich großen Anzahl der nunmehr bekannten organischen Verbindungen ist es stets zu begrüßen, wenn Werke vorhanden sind, die auch in methodischer Hinsicht eine Systematik schaffen, die jedem experimentierenden Chemiker als Wegweiser bei seinen Arbeiten dienen kann. Das sehr umfangreiche und sorgfältigst durchgeführte Werk von J. Houben „Methoden der organischen Chemie" erfüllt diesen Zweck in geradezu hervorragendem Maße. Es ist unter den Fachleuten so gut bekannt und bestens eingeführt, daß es sich eigentlich erübrigt, es auch an dieser Stelle nochmals zu empfehlen oder als Standardwerk der chemischen Literatur hervorzuheben.

Nunmehr liegt der IV. Band dieses Werkes, der die organische Chemie des Stickstoffs behandelt, in seiner 3. Auflage vor. Die endgültige Fertigstellung dieses Bandes in seiner Neuauflage hat der Schöpfer des Werkes, Professor Dr. J. Houben, nicht mehr erleben dürfen. Mitten in der Niederschrift des Abschnittes über die Amino- und die Iminogruppe ereilte diesen an Kenntnissen so überaus reichen Gelehrten der Tod. Der erwähnte Abschnitt ist aber von einem seiner engsten Mitarbeiter, Regierungsrat Dr. E. Pfankuch, vollendet worden.

In der neuen Auflage ist das Kapitel über Organometallverbindungen in Fortfall gekommen; es soll in einem besonderen Band behandelt werden. Bei der außerordentlichen Fülle der Chemie der metallorganischen Verbindungen ist diese Abänderung ohne Zweifel zu begrüßen. Das Buch zerfällt in die folgenden großen Hauptabschnitte: Zyan-, Isozyan-, Oxyzyan-, Thiozyan- und Selenozyangruppe (bearbeitet von Dr. Fritz Hitzler, München), Die Nitrosogruppe (bearbeitet von Dr. Fritz Hitzler), Die Nitrogruppe (bearbeitet von Professor Dr. J. Houben), Die Amino- und Iminogruppe (bearbeitet von Professor Dr. J. Houben), Tertiäre Amine und Ringbasen (bearbeitet von Dr. Walter Fischer, Berlin-Lankwitz), Die Aminosäuren (bearbeitet von Dr. E. Pfankuch, Berlin-Zehlendorf) und die Diazo-, Azo-, Azoxy- und Hydrazogruppe (bearbeitet von Dr. E. Pfankuch).

Die aufgeführten generellen Kapitel sind in sauberster Systematik jeweils in eine große Zahl von Unterabschnitten eingeteilt. Bei jeder Verbindungsklasse werden die prinzipiellen Darstellungsmethoden entwickelt und an einigen besonders ausgewählten Beispielen genauer beschrieben und demonstriert, gleichzeitig wohl die beste Möglichkeit, die große Fülle des Materials plastisch zur Darstellung zu bringen. Außerordentlich umfangreich sind die Hinweise auf Originalabhandlungen, die überdies verraten, mit welcher Hingabe die Bearbeiter des Buches sich ihrer Aufgabe unterstellt haben.

Es unterliegt keinem Zweifel, daß „Die Methoden der organischen Chemie" von J. Houben auch weiterhin ein Standardwerk unserer organisch-chemischen Literatur bilden werden.

Der Verlag hat für eine sehr gute Ausstattung des Werkes Sorge getragen; saubere und zweckentsprechende Anordnung des Textes (z. B. Hervorheben der praktischen Beispiele durch Petitdruck, klare und übersichtliche Schreibweise der Formeln und Reaktionsgleichungen usw.) erleichtern das Studium dieses Buches. W. Scheele (Celle).

Richtsätze für die Benennung anorganischer Verbindungen. Bericht der Kommission für die Reform der Nomenklatur der anorganischen Chemie. Von W. P. Jorissen, H. Bassett, A. Damiens, F. Fichter, H. Remy. 20 Seiten. (Paris 1940.) Ohne Preis.

Durch die mitgeteilten Richtsätze soll eine Vereinheitlichung in der Benennung der anorganischen Verbindungen sowie die Beseitigung veralteter und falscher Bezeichnungen erreicht werden. Die Richtlinien wurden von einer internationalen Kommission ausgearbeitet, deren Mitglieder die oben angegebenen Autoren sind. Auch die Regelung der schon weit-

gehend eingebürgerten Kennzeichnung von Masse, Ordnungszahl und Ionisierungszustand am Elementsymbol, die für die Schreibung insbesondere von Kernreaktionen wesentlich ist, wurde in die Normung aufgenommen. Man darf wohl sagen, daß eine einheitliche Regelung der Bezeichnungsfrage, wie sie hiermit vorgeschlagen wird, durchaus im Interesse der Eindeutigkeit wichtig und begrüßenswert ist.

F. H. Müller (Leipzig).

Table internationale des Poids atomiques, Dixième Rapport de la Commission des Poids Atomiques. 17 Seiten (in englischer, deutscher, französischer Sprache). (Paris 1940, Union Internationale de Chimie.) Ohne Preisangabe.

In der Berichtsperiode, die die Zeit vom 30. September 1938 bis zum 30. September 1939 umfaßt, wurden folgende drei Änderungen in der Tabelle der Atomgewichte vorgenommen:

Wasserstoff von 1,0081 auf 1,0080;
Eisen von 55,84 auf 55,85;
Cassiopeium von 175,0 auf 174,99.

Weitere kurze Referate beziehen sich auf die Elemente Chlor, Molybdän, Europium und Blei. Es folgt die vollständige Atomgewichtstabelle.

F. H. Müller (Leipzig).

Table Internationale des Poids Atomiques. Onzième Rapport de la Commission des Poids Atomiques. 32 Seiten (in englischer, deutscher, französischer Sprache). (Paris 1941, Union Internationale de Chimie.) Ohne Preisangabe.

In der Berichtsperiode vom 30. September 1939 bis 30. September 1940 wurde nur eine Änderung des Atomgewichts von Holmium von 163,5 auf 164,94 vorgenommen. Weitere Referate beziehen sich auf Kohlenstoff und Schwefel, Phosphor, Kalium, Jod, Caesium, Scandium, Terbium, Thulium, Iridium, Gold. Es folgt die vollständige Atomgewichtstabelle.

F. H. Müller (Leipzig).

Table Internationale des Isotopes Stabiles. Cinquième Rapport de la Commission des Atomes. (Paris 1940/41, Union Internationale de Chimie.) Ohne Preisangabe.

In dieser ebenfalls dreisprachig mitgeteilten Tabelle der gesamten bisher bekannten Isotopen und ihrer relativen Häufigkeiten wurden gegenüber dem 4. Bericht Änderungen bei Lithium, Kohlenstoff, Chrom und Eisen, Molybdän, Europium, Hafnium, Uran vorgeschlagen. F. H. Müller (Leipzig).

Die Methoden der Fermentforschung. Herausgegeben von Prof. Dr. Eugen Bamann-Tübingen und Prof. Dr. Karl Myrbäck-Stockholm. Lieferung 9. Bibliographie. Seiten 3049—3321. (Leipzig 1941, Georg Thieme.) Preis geh. RM 27.30.

Damit schließt das große Werk. Die fast 8000 Angaben beginnen mit 55 von Abderhalden. Dabei ist immer daran zu denken, daß es sich nur um die Methoden handelt. Da nicht nur die Druckstellen, sondern auch die Titel angegeben sind, liefert das Buch das Material zu einer umfassenden Kartothek.

R. E. Liesegang (Frankfurt a. M.),

Die normale und gestörte Knochenbruchheilung. Von Dr. med. habil. Werner Block-Berlin-Wilmersdorf. 373 Seiten mit 98 Abbildungen und 2 Tafeln. (Stuttgart 1940, Ferdinand Enke.) Preis geh. RM 47.—, geb. RM 49.—.

Nachdem der Schade-Schüler Häbler die Beziehungen zwischen Chirurgie und Kolloidchemie sehr befestigt hat, ist es sehr begrüßenswert, daß hier Block in diesem Sinne weiter arbeitet. Der Satz, daß einer, der sich so intensiv mit Kolloidchemie beschäftigt, kein guter Chirurge sein könnte, dieser Satz, den Häbler hören mußte, wird wohl eher umgekehrt werden in den Satz: „Gerade durch Kolloidophilie ein guter Chirurge!"

Überraschenderweise findet man schon allerlei kolloidchemische Deutungsversuche im geschichtlichen Teil. So glaubte Petit 1723, daß die Knochenbruchheilung wie die Vernarbung von Weichteilen durch Gerinnung von Lymphe zustande komme. Galen hatte Ähnliches schon vorher vermutet. Neuzeitliche Kolloidchemie steckt hier in der Hauptsache im Abschnitt über die Ablagerung der Kalksalze im Knochengewebe. Die Sekretionstheorie, die Kalkfängertheorie, die Herbeiziehung der veränderten Löslichkeit der Kalksalze durch die Eiweißkolloide [wozu Klement nach Erscheinen des Buches einen wichtigen Beitrag geliefert hat], sowie die Kristallkeimtheorie werden gegeneinander abgewogen. Aber darüber hinaus bringt Block viel wertvolles Eigenes, z. B. biologische Gründe und Modellversuche in vitro zur Verknüpfung mit dem Fettstoffwechsel, starke Betonungen, daß der P-Stoffwechsel hier ebenso wichtig sei wie der des Ca, Mitteilung der Erfolge der Mikrotomschnittveraschung auf diesem Gebiet usw. Auch in die Struktur des organischen Teils der Gerüstsubstanzen hat er sich eingearbeitet und trägt dieses übersichtlich vor. Auf das reiche Material, das dem Chirurgen auf pathologischem Gebiet, mit dem Einfluß von Bestrahlungen, Vitaminen, Hormonen usw. auf die Heilung geboten wird, kann hier nicht eingegangen werden. Diese Schlagworte genügen, um anzudeuten, daß ein rechtes Buch zur rechten Zeit erschienen ist.

R. E. Liesegang (Frankfurt a. M.).

Das Wasser in der Industrie und im Haushalt. Von I. Leick-Berlin. (Dresden 1941, Theodor Steinkopff.) VIII, 137 Seiten mit 27 Abbildungen und 15 Tabellen. Preis brosch. RM 8.—, geb. RM 9.—.

Der Verf. richtet sich in erster Linie an den technischen Betriebsleiter von Dampfkesselbetrieben und an alle an der Wasserreinigung interessierten Chemiker und Techniker. Das Buch ist übersichtlich angeordnet und bringt das Wesentliche auf dem Gebiet der Wasseraufbereitung. Der Kolloidchemiker findet verschiedentlich Hinweise auf die Schwierigkeiten der Bestimmung und Entfernung von Kolloiden (Humusstoffe, Kieselsäure u. a.).

Das Buch behandelt zunächst in kurzen Zügen die Bestandteile von natürlichen Wässern und ihre Herkunft. Etwas ausführlicher wird dann die chemische Untersuchung des Wassers, soweit sie für die Technik von Wichtigkeit ist, behandelt. Vorangestellt ist diesem Kapitel ein Abschnitt über die Probenahme, insbesondere von Kesselwasserproben und Dampfproben. Besonders eingehend werden die verschiedenen Methoden der Härtebestimmung und der Kohlensäure- und Alkalitätsbestimmung beschrieben. Sehr klar und übersichtlich ist das etwas schwierige Gebiet des Kohlensäureangriffs dargestellt.

Ein weiteres Kapitel ist den Fragen der Wasserreinigung gewidmet. Hier findet man das Wichtigste über notwendige Klärung, Entkeimung, Entsäuerung und Enteisenung des Wassers nach dem neuesten Stande der Technik zusammengestellt.

In mehreren Abschnitten werden die chemischen und technischen Probleme der Warmwasser- und

Heizungsanlagen besprochen sowie die Anforderungen der einzelnen Industriezweige an das benötigte Betriebswasser mitgeteilt. Den größten Teil des Buches nimmt das Kapitel Kesselspeisewasser ein. Es enthält die gebräuchlichen Aufbereitungsverfahren aller Arten von Wasser zu brauchbarem Kesselwasser. Hierbei wird die Art und Betriebsweise des Kessels (vom Niederdruckkessel bis zum Höchstdruckkessel) dem Grad der Wasserreinigung zugrunde gelegt. Den Schluß bilden die Ausführungen über den Kesselinhalt, über die Wartung des Dampfkessels und die Verhinderung des Kesselsteinansatzes.

Das Buch ist für jeden, der sich mit der Wasseraufbereitung und mit Kesselspeisung beschäftigt, als wertvoller Ratgeber zu empfehlen.

K. Höll (Berlin).

Patent-Teil.

Über die Verwendung von aktiven Stoffen zur Bekämpfung von pflanzlichen und tierischen Schädlingen.*)

Von Dr.-Ing. Franz Krczil (Aussig/Elbe).

(Schluß.)

(Eingegangen am 14. Mai 1941)

5. Naphthalin und hydrierte Naphthaline.

Das zur Vertreibung von Ungeziefer vorgeschlagene Naphthalin verwendet die Firma Spence & Sons Ltd.[67]) in Mischung mit gefällter Kieselsäure. Zur Darstellung eines solchen Schädlingsbekämpfungsmittels wird gefällte Kieselsäure mit geschmolzenem oder dispergiertem Naphthalin gemischt. Die Kieselsäure kann auch vor dem Schmelzen mit dem Naphthalin vermischt werden.

An Stelle von Naphthalin sind von der Firma Chemische Fabriken vorm. Weiler-ter Meer[68]) zur Schädlingsbekämpfung hydrierte Naphthaline empfohlen worden. Diese hydrierten Kohlenwasserstoffe werden zweckmäßig in fester Form verwendet. In dieser festen Form erhält man die hydrierten Naphthaline, wenn man poröse Stoffe von hohem Aufsaugevermögen, wie Kieselgur, mit ersteren tränkt. Das Gemisch wird als Streupulver oder nach dem Pressen in Tablettenform verwendet.

100 Teile β-Dihydronaphthalin und 100 Teile Kieselgur werden z. B. gemischt und die Mischung zu Tabletten verpreßt.

Eine noch erheblich größere Giftwirkung als die hydrierten Naphthaline besitzen nach den Feststellungen der gleichen Firma[69]) die im aromatischen Kern durch Chlor substituierten Tetrahydronaphthaline. Diese werden ebenfalls auf porösen Stoffen niedergeschlagen.

6. Ätherische Öle und Pflanzenextrakte.

Ein insektizides Stäubemittel wird nach C. B. Gnadinger[70]) aus einem feuchten, zusammenbackenden Gemisch von Pyrethrumextrakt und gleichen Teilen eines nicht flüchtigen Lösungsmittels sowie einem porösen Stoff, z. B. Kieselgur oder Bentonit, der etwa 5—10 Proz. Pyrethrine enthält, dargestellt.

Zur Bekämpfung von Raupen verwenden H. Schotte und K. Görnitz[71]) Mischungen von retenon- und veratrinhaltigen Drogen bzw. deren wirksame Extrakte, welche zweckmäßig mit Kaolin gemischt zur Anwendung gelangen.

Ein solches Mittel besteht z. B. aus einer Mischung von 0,2 Proz. Rotenon, 0,3 Proz. Veratrin und 99,5 Proz. Kaolin. Seine Wirksamkeit entspricht etwa der der angegebenen Mischung der entsprechenden Drogen.

Von der Firma R. Haberer & Co.[72]) sind auch die durch Auslaugen von Leguminosen mit Wasser, Alkohol, Salzlösungen, Säuren oder Alkalien erhaltenen Lösungen von Bitterstoffen und Alkaloiden zur Bekämpfung pflanzlicher und tierischer Schädlinge vorgeschlagen worden. Durch Vermischen mit porösen Stoffen, wie Kieselgur, können sie in eine trockene Form übergeführt werden.

Zur Herstellung von sogenannten Mückensteinen, die als Schutzmittel gegen Mücken und Bremsen dienen sollen, geht K. Beier[73]) von einer Mischung von ätherischen Ölen mit verflüssigten stearin-, paraffin- oder wachsartigen Stoffen aus, denen Kieselgur oder Bolus als Füllmittel zugesetzt werden.

Für ein insektizides Mittel, besonders gegen Fliegen, Mücken oder Motten, gibt Y. Y. Leung[74]) folgendes Rezept an:

70 g künstliche Duftstoffe, 150 g Benzoegummi und 50 g Alkohol werden erhitzt und einer Lösung von 250 g Traganth in 6 Liter Wasser unter Rühren zugesetzt. Diese Lösung wird mit 5 kg Pflanzenkohle innig vermischt. Die erhaltene Paste wird dann in Bronzeformen gepreßt.

7. Säuren.

Zur Unkrautvertilgung hat die I. G. Farbenindustrie A. G.[75]) von oberflächenaktiven Stoffen, wie aktive Kohle, aktive Kieselsäure, Kieselgur, aktivierten Ton usw., aufgesaugte Säuren, z. B. Schwefelsäure, Phosphorsäure oder deren Mischungen, vorgeschlagen.

Von Kieselerde adsorbierte Säuren, wie Schwefelsäure, Salpetersäure, verwendet auch Aranyi[76]) als Pflanzenschutzmittel.

---

[67]) Franz. P. 754128, Peter Spence & Sons Ltd.

[68]) DRP. 324757, Chem. Fabriken vorm. Weiler-ter Meer.

[69]) DRP. 385091, Chem. Fabriken vorm Weiler-ter Meer.

[70]) USAP. 2092308, C. B. Gnadinger.

[71]) DRP. 671162, Schering A. G.

*) Erster Teil: Kolloid-Z. **97**, 122 (1941).

[72]) DRP. 329201, R. Haberer & Co.

[73]) DRP. 534856, Chem. Fabrik L. Meyer.

[74]) Franz. P. 776744, Y. Y. Leung.

[75]) Franz. P. 803492, I. G. Farbenindustrie A. G.

[76]) Ung. P. 108801, Aranyi.

8. Metalle.

Nach Feststellungen der Firma Chemische Fabrik Flörsheim Dr. H. Nördlinger[77]) besitzen auch bestimmte Metalle, z. B. Magnesium, Aluminium und Zink, in feingepulverter Form eine gute insektizide und fungizide Wirkung. Diese Metallpulver gelangen zweckmäßig gemischt mit porösen Stoffen, wie Kaolin oder Kieselgur, als Pflanzenschutzmittel zur Anwendung.

9. Schwefel und schwefelhaltige Schutzmittel.

Die zur Bekämpfung von Pflanzenschädlingen mittels Schwefel erforderliche Verteilung dieses Präparates läßt sich dadurch erzielen, daß man den Schwefel auf porösen Stoffen niederschlägt. Ein solches aus Schwefel und aktiver Kohle bestehendes Mittel zur Bekämpfung von Schädlingen tierischer und pflanzlicher Natur fällt nach M. Müller-Cunradi und J. Janek[78]) bei der Gasreinigung mit Aktivkohle an. Bei dieser Gasreinigung reichert sich der durch Oxydation von Schwefelwasserstoff gebildete Schwefel auf der Kohle an. Diese mit Schwefel beladene Aktivkohle kann z. B. auch zum Entwesen von Räumen verwendet werden. In diesem Falle wird die schwefelhaltige Kohle in den zu reinigenden Räumen verbrannt.

Als Träger für Schwefel verwenden K. Görnitz und H. Schotte[79]) ein Schmelzprodukt aus Holzkohlenpulver und Zucker.

80 Teile Schwefelblumen und 20 Teile des vorgenannten Trägers werden miteinander in der Kugelmühle vermahlen. Das erhaltene Präparat kann entweder als gut haftendes und regenbeständiges Streupulver oder als gut benetzende, ausgezeichnete Spritzbrühe verwendet werden.

Um Verbrennungen bei der Verwendung von Schwefel zur Bekämpfung des Mehltaues zu verhindern, wird der Schwefel mit Füllmitteln, wie Kieselgur, gestreckt.

Bei Verwendung solcher aus Kieselgur und Schwefel bestehenden Mischungen kann allerdings leicht eine Entmischung der beiden hinsichtlich ihrer spez. Gew. verschiedenen Stoffe eintreten. Um eine Entmischung zu verhindern, setzt J. H. Horst[80]) der Kieselgur-Schwefel-Mischung eine geringe Menge eines Mineralölfettes zu.

Eine geeignete Mischung erhält man z. B. durch Vermahlen von 60 Teilen Schwefel, 45 Teilen Kieselgur und 3 Teilen Mineralölfett.

Zur Bereitung eines Schädlingsbekämpfungsmittels mischt die Peter Spence & Sons Ltd.[81]) gefällte Kieselsäure mit dem geschmolzenen Schwefel oder setzt erstere dem Schwefel vor dem Schmelzen zu.

Ein Schädlingsbekämpfungsmittel zum Schutze von Blattpflanzen stellen M. L. Tower und H. W. Dye[82]) weiter in folgender Weise her:

Die einzelnen Teilchen von Schwefel werden mit einer der Blattsorte ähnlichen Farbe zusammen mit Bentonit überzogen, zweckmäßig durch Niederschlagen wasserunlöslicher Farbstoffe auf den im Wasser suspendierten Teilchen.

Um Schwefel in die kolloide From überzuführen, wird der pulverförmige Schwefel nach einem Vorschlage von A. S. Mc Daniel[83]) mit Bentonit und geringen Mengen Wasser zu einer Paste angemacht, die dann mit trockenen heißen Gasen, deren Temperatur über dem Schmelzpunkt des Schwefels liegt, behandelt wird. Dies erfolgt z. B. in der Weise, daß die leicht flüssige Paste in den Gasstrom eingesprüht wird. Hierdurch schmilzt der Schwefel, dringt in die Bentonitteilchen ein oder überzieht diese. Nach der Abkühlung liegt ein trockenes Pulver vor, dessen Schwefelteilchen kleiner als etwa 0,5 mm und größer als etwa 0,25 mm im Durchmesser sind.

Ein Gemisch von Schwefel und Aluminiumhydroxyd verwendet H. C. Young[84]) als Pflanzenschutzmittel. Von den Tonerdegelen ist nach L. Löwenstein[85]) besonders schaumiges Tonerdegel als Träger für Schwefel geeignet.

Von G. B. Barnhill[86]) wurden ferner die bei der Ölreinigung anfallenden fetthaltigen Bleichmittel, wie Aktivkohle, Fullererde, Bentonit, als Träger für Schwefel vorgeschlagen.

Die günstige Wirkung des Schwefels kann durch Zusatz von anderen Pflanzenschutzmitteln noch beträchtlich verstärkt werden. Die gleichzeitige Verwendung von Schwefel, Nikotinsulfat und Bentonit ist bereits erwähnt worden[87]). Die American Cyanamid Co.[88]) mischt wieder Schwefel mit Netzmitteln, Süßholzwurzeln und Ton. Die Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning[89]) erhalten durch Verschmelzen von Schwefel mit Sulfosäuren hochmolekularer Stoffe von Harz- und Pechcharakter ein Schädlingsbekämpfungsmittel, welches nach dem Vermahlen und Mischen mit porösen Stoffen, wie Kieselgur oder Kaolin, zum Aufstäuben auf Pflanzen benützt werden kann. Nach W. Hahnekamm, G. Krönlein und K. Pfaff[90]) erhält man diese Schädlingsbekämpfungsmittel in besonders geeigneter Form, wenn man die Schmelze aus Schwefel und hochmolekularen Sulfosäuren nicht erkalten läßt und die porösen Stoffe, wie Kieselgur oder Kaolin, in die heiße Schmelze einträgt oder umgekehrt die Schmelze unter Rühren in den porösen Stoff einfließen läßt. Die erhaltenen Produkte können in Pulverform aufgestäubt oder mit Wasser aufgespritzt werden.

Das Verfahren wird z. B. derart ausgeführt, daß man 40 Teile Schwefel schmilzt und dann 15 Teile naphthalinsulfosaures Kalzium einträgt. Die homogen gewordene Masse wird etwa 30 Minuten bei einer Temperatur von 120° gehalten. Darauf trägt man unter Rühren 45 Teile Kieselgur ein. Bei Verwendung eines geeigneten starken Rührwerkes erhält man ein Produkt, das Kieselgur enthält, das mit in Wasser

[77]) DRP. 311883, Chem. Fabrik Flörsheim, Dr. H. Nördlinger.
[78]) DRP. 477660, I. G. Farbenindustrie A. G.
[79]) DRP. 559673, I. G. Farbenindustrie A. G.
[80]) DRP. 534790, J. H. Horst.
[81]) Franz. P. 754128, Peter Spence & Sons Ltd.
[82]) USAP. 1945542, Niagara Sprayer & Chemical Co. Inc.
[83]) USAP. 1934989, Loomis, Stump and Banks.
[84]) USAP. 1911868, Grasselli Chemical Co., Can. P. 324528, Cacandian Industries Ltd.
[85]) Ital. P. 344214, L. Löwenstein.
[86]) USAP. 2014609, G. B. Barnhill.
[87]) H. Jarvis, Queensland agric. J. **48**, 252 (1937).
[88]) USAP. 2019443, American Cyanamid Co.
[89]) DRP. 396129, Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning.
[90]) DRP. 485647, I. G. Farbenindustrie A. G.

leicht ansteigbarem Schwefel völlig gleichmäßig getränkt ist und ohne weiteres in der Schädlingsbekämpfung, z. B. von Oidium, Verwendung finden kann.

Ein sehr wirksames Stäubemittel erhält man ferner nach F. X. Schwaebel[91]), wenn man den Schwefel zunächst mit einem hydrophilen Stoff imprägniert und dann mit einem durch Zusatz hydrophob gemachtem Trägerstoff, z. B. Kieselgur, vermischt.

100 g fein verteilter Schwefel werden mit 50 g pechsulfosaurem Natrium behandelt und sodann 100 g Kieselgur beigemischt, die durch Trocknen mit wasserabstoßenden Mitteln, beispielsweise Ölsäure, unbenetzbar gemacht wurden.

Das von L. J. Christmann und D.W. Jaynejr.[92]) angegebene schwefelhaltige Stäubemittel besteht aus Schwefel, einem Netzmittel, wie Kiefernöl, Kresol, Dikresoldithiophosphorsäure, sulfonierte höhere Paraffine usw., und Ton.

Aus Schwefel, Schwefelkohlenstoff und Ton stellt wieder Christiansen[93]) ein Schädlingsbekämpfungsmittel her.

Zur Vertilgung von Schädlingen verwendet die Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vorm. Roessler[94]) Brandsätze, welche aus 40 Teilen Schwefel, 15 Teilen Kalisalpeter, 2 Teilen Holzkohle und 30 Teilen Eisenpulver bestehen.

Für ein gleichzeitig insektizid und fungizid wirkendes schwefelhaltiges Räuchermittel gibt Le Souef[95]) eine ähnliche Zusammensetzung an: 59 kg Schwefelblumen, 9 kg Holzkohle, 50 kg Kaliumnitrat und 45 kg Sägespäne. Dieses Gemisch wird mit einem Bindemittel, z. B. eine Lösung von Zelluloid oder Schellack zugesetzt. In Form von Briketts wird das Mittel zweckmäßig verräuchert.

Ein anderes schwefelhaltiges Mittel, welches zum Ausräuchern von Kaninchenhöhlen dient, wird durch Mischen von 0,5 kg Schwefel, 1 kg Kaliumchlorat, 0,2 kg Holzkohlepulver, 0,075 kg Formol, 0,05 kg Tragantleim und 0,8 kg Wasser erhalten[96]). Diese Mischung wird zu einem Teig angerührt, geformt und die Formstücke dann trocknen gelassen.

Das von Begtrup[97]) angegebene Schwefelpräparat besteht wieder aus Polysulfidlösungen, Schwefeldioxyd und einem Kieselgurträger.

Zur Vernichtung der Erreger von Maul- und Klauenseuche verwendet E. Felheim[98]) ein Gemisch, welches aus neutralen oder sauren Sulfiten bzw. Thiosulfiten, festen Säuren, z. B. Borsäure, Weinsäure, oder sauren Salzen, wie Natriumbisulfat, sowie Adsorptionsmitteln, z. B. Aktivkohle, Kieselgur, Kieselgel, besteht. Durch Einwirkung der Säuren oder sauren Salze auf die Sulfite wird am Anwendungsort Schwefeldioxyd gebildet. Eine weit bessere Wirkung der schwefeligen Säure wird nach G. Wesenberg und K. Schranz[99]) erzielt, wenn man erstere in organischen Lösungsmitteln, wie Zyklohexanon, Trichloräthylen usw., löst und dieser Lösung zum Aufsaugen und Streufähigmachen poröse Stoffe, wie Kohle oder Bolus, zusetzt. Mit Schwefeldioxyd beladene oberflächenaktive Stoffe, wie aktive Kohle, aktive Kieselsäure, Kieselgel, aktiven Ton, verwendet die I. G. Farbenindustrie A. G.[100]) als Unkrautvertilgungsmittel.

Durch Niederschlagen von Schwefelkohlenstoff auf feinporigem Material, wie aktive Kohle, aktive Kieselsäure u. dgl., wird ein Schädlingsbekämpfungsmittel erhalten, welches eine gleichmäßige Verteilung im Boden und eine langsame Abgabe von Schwefelkohlenstoff ermöglicht[101]).

10. Alkali- oder Erdalkalisalze.

Als Streupulver für Unkraut- und Parasitenvertilgung verwendet Z. Böcker[102]) ätzende Alkali- oder Erdalkalisalze, z. B. die Roh- und Abfallsalze der Kaliindustrie, welche durch Zusatz von Ton und Schwefelsäure in eine streufähige Form übergeführt werden.

Von der I. G. Farbenindustrie A. G.[103]) sind für den gleichen Zweck ferner streubare Gemische aus konzentrierten Ätzalkalilösungen mit festen, adsorbierend wirkenden Stoffen, wie Kieselgur, Kieselsäuregel, vorgeschlagen worden.

Zur Vernichtung von Pilzen, Mikroben und anderen schädlichen Organismen, welche Krankheiten der Kulturpflanzen oder ihrer Früchte hervorrufen, werden Alkali- oder Erdalkalihypochlorite in Form wässeriger Lösungen, z. B. von Natriumhypochlorit, oder in Pulverform, wie Kalziumhypochlorit, verwendet[104]). Die pulverförmigen Hypochlorite werden mit Verdünnungsmitteln, besonders Kaolin, vermischt.

Von C. E. Johnson[105]) wird neuerdings zur Förderung von Pflanzenwachstum eine Lithiumverbindung, z. B. Lithiumkarbonat, Lithiumsulfat, Lithiumsilikat, im Gemisch mit Manganverbindungen, adsorbiert an Kieselsäuregel, vorgeschlagen.

11. Arsenverbindungen.

Arsenwasserstoff, der bisher nur als Atemgift in gasförmigem Zustande zur Schädlingsbekämpfung verwendet worden ist, läßt sich nach W. Schoeller und W. Klaphake[106]) auch als Magengift verwenden, wenn man adsorbierende Stoffe, vorzugsweise Kohle tierischen oder pflanzlichen Ursprungs mit Arsenwasserstoff sättigt und dieses Adsorbat als Streupulver verwendet.

Dem infolge seiner hohen Giftwirkung zur Bekämpfung von Schädlingen benützten Arsenik werden poröse Stoffe, z. B. Kaolin, zugemischt. Um ein Zerbröckeln eines solchen Gemisches zu verhindern, setzt

[91]) DRP. 545339, Dr. A. Wacker Ges. f. elektrochem. Ind. G. m. b. H.
[92]) USAP. 2019443, American Cyanamid Co.
[93]) Norw. P. 59538, Christiansen.
[94]) Österr. P. 122480, 124721, Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vorm. Roessler.
[95]) Austral. P. 19147/1934, Le Souef.
[96]) Franz. P. 797015, A. Delmotte.
[97]) Dän. P. 52433, Begtrup.
[98]) Franz. P. 623395, Brit. P. 265131, E. Felheim.
[99]) DRP. 540563, G. Wesenberg u. K. Schranz.
[100]) Franz. P. 803492, I. G. Farbenindustrie A. G.
[101]) DRP. 448371, I. G. Farbenindustrie A. G.
[102]) DRP. 257602, Z. Böcker.
[103]) Franz. P. 770858, I. G. Farbenindustrie A. G.
[104]) Franz. P. 855632, A. Romwalter, A. Király, G. Fái und M. Rácz.
[105]) USAP. 2215878, International Cigar Machinery Co.
[106]) DRP. 461584, Schering-Kahlbaum A. G.

F. Altmann[107]) dem Kaolin etwas Seife zu. Das die Haftung begünstigende Kaolin kann nach F. Altmann[108]) teilweise durch Kieselgur ersetzt werden.

Die für Spritzbrühen zu verwendenden Arsenverbindungen werden nach A. L. W. Marion[109]) mit einem Trägerstoff, wie Kaolin, Bentonit usw., oder einem Gemisch von Kalziumoxyd und Bentonit und Wasser zu einer Paste verrührt. Nach dem Trocknen und Mahlen erhält man ein Pulver, das zum Verstäuben oder zur Herstellung von Spritzbrühen verwendet werden kann.

Arsenhaltige Pflanzenschutzmittel werden auch gemeinsam mit Tonerde bzw. Tonerdegelen verwendet[110]). Diese beseitigen nicht nur die pflanzenschädigende Wirkung der Arsenpräparate, sondern erhöhen auch deren Haftfähigkeit.

Als Träger für Arseniate verwenden K. Görnitz und H. Schotte[111]) eine Schmelze aus Holzkohlenpulver und Zucker.

Die Schwermetallsalze der Arsensäure, insbesondere das Kalk- und Bleisalz, werden zweckmäßig in Mischung mit Kieselgur verwendet.

Wirksame Schädlingsbekämpfungsmittel werden nach F. Stöwener, J. König und H. Schulz[112]) auch erhalten, wenn man als Schutzkolloide für die kolloiden Arseniate aktive Kieselsäure oder aktive Tonerde in Solform benützt. Die Herstellung der kolloiden Arseniate wird dabei in Gegenwart der vorgenannten Schutzkolloide durch doppelte Umsetzung solcher Ausgangsstoffe vorgenommen, die neben dem gewünschten Sol in nichtwässerigen Flüssigkeiten lösliche oder durch Erhitzen zu verflüssigende Umsetzungsprodukte liefern.

Pflanzenschutzmittel mit einer ausgezeichneten Haftfestigkeit werden nach F. X. Schwaebel[113]) erhalten, wenn man die Arseniate zunächst mit einem hydrophilen Stoff imprägniert und dann mit solchen Trägerstoffen, wie Kieselgur oder Bleicherde, vermischt, die bereits zur Reinigung von Ölen und Fetten verwendet worden sind.

200 g Kalziumarseniat werden z. B. mit 50 g Kasein imprägniert und dann mit 300 g einer Mischung von fetthaltiger Bleicherde und Kieselgur, die zuvor mit einer wasserabstoßenden Flüssigkeit, z. B. Ölsäure, getränkt worden ist, vermengt.

An Stelle der Schwermetallsalze der Arsensäure[114]) können mit besonderem Vorteil auch die Erdalkalisalze der Arsensäure in Mischung mit Alkali- oder Erdalkalisalzen hochmolekularer, aromatischer Sulfosäuren oder den Salzen der Sulfit-Zellstoff-Ablauge bzw. Natron-Zellstoff-Ablauge oder den Alkali- oder Erdalkalisalzen von Alkyl- oder Aryl- oder substituierten Sulfosäuren ein- oder mehrkerniger Kohlenwasserstoffe verwendet werden[115]). Diesen Schädlingsbekämpfungsmitteln von insektizider Wirkung kann man poröse Körper, z. B. Kieselgur, beimischen.

Ein von H. C. Young[116]) angegebenes fungizides und insektizides Pflanzenschutzmittel besteht aus Manganarsenat, Schwefel und Aluminiumhydroxyd.

Zur Bekämpfung von Termiten ist ein pulverförmiges Gemisch von Arsentrioxyd, Kupferkarbonat und Holzkohle, besonders Weidenholzkohle, empfohlen werden, welches Mittel in die Gänge der Termitenbaue eingeblasen wird[117]).

Ein Arsentrioxyd oder Kalziumsulfid enthaltendes Pflanzenschutzmittel, welches eine kolloide Erde wie Bentonit enthält, stellt E. J. Miller[118]) in der Weise her, daß er einer Wachsemulsion Bentonit, die angegebenen Giftstoffe und gegebenenfalls ein Ammoniumsalz einer oxydierbaren Säure, z. B. Ammoniumlioleat, zumischt.

12. Quecksilbersalze.

Ein zur Vernichtung von tierischen Schädlingen geeignetes Mittel, das zwischen den Rohrleitungen von Zentralheizungsanlagen und den zu ihrer Durchführung durch die Wände und Decken dienenden Hülsen eingeführt wird, stellt die Firma Aktiebolaget Probat[119]) aus einer zähen Masse mit einem Tropfpunkt über 70°, einem Quecksilbersalz, wie Kalomel oder Quecksilberammoniumchlorid, und einem porösen Stoff, z. B. Kaolin, her.

Beispielsweise werden 40 Gewichtsteile Schmieröl und 65 Gewichtsteile Kaolinpulver mit 5 bis 10 Teilen Kalomel oder Quecksilberammoniumchlorid zu einer homogenen Masse verarbeitet.

Ein wirksames Schädlingsbekämpfungsmittel besteht nach F. Stöwener, J. König und H. Schulz[120]) aus einer Suspension von Kalomel, welche eine Suspension von aktiver Tonerde oder aktiver Kieselsäure in Solform enthält.

Von D. Lammering[121]) ist ferner ein Saatguttrockenbeizmittel vorgeschlagen worden, welches aus Mischungen von organischen Quecksilberverbindungen mit wasserlöslichen oder unlöslichen Arsen-, Antimon-, Wismut-, Phosphor-, Bor- oder Stickstoffverbindungen besteht und die zur Einstellung eines bestimmten Gehaltes an wirksamen Bestandteilen und zugleich als Haftmittel Bolus oder Kieselgur enthalten.

13. Kupferverbindungen.

Um Kupfersalze, z. B. Kupfersulfat, leichter in Form einer Brühe überzuführen, setzt man dem ersteren vor dem Vermahlen Kieselgur in geeigneter Menge, z. B. 3 Proz., zu[122]).

Durch Zusatz von Kieselgur läßt sich der zur Bekämpfung der Peronospora verwendete Kupferkalk in eine spezifisch leichte, voluminöse Masse überführen, so daß man dieses Schädlingsbekämpfungsmittel hauchdünn auftragen kann. Ein solches geeig-

[107]) DRP. 412515, F. Altmann.
[108]) DRP. 497616, F. Altmann.
[109]) Franz. P. 820343, A. L. E. Marion.
[110]) F. Krczil, Aktive Tonerde (Stuttgart 1938), S. 243.
[111]) DRP. 559673, I. G. Farbenindustrie A. G.
[112]) DRP. 593416, I. G. Farbenindustrie A. G.
[113]) DRP. 545339, Dr. A. Wacker Ges. f. elektrochem. Ind. G. m. b. H.
[114]) DRP. 484975, I. G. Farbenindustrie A. G.
[115]) DRP. 490644, I. G. Farbenindustrie A. G.
[116]) Brit. P. 390521, USAP. 1911867, Austr. P. 4772/1931, Grasseli Chemical Co.
[117]) Austr. P. 14289/1933, N. C. C. Harker.
[118]) USAP. 2013063, Michigan State Board of Agriculture.
[119]) DRP. 55114, Aktiebolaget Probat.
[120]) DRP. 593416, I. G. Farbenindustrie A. G.
[121]) DRP. 601927, Chem. Fabrik von Heyden A. G.
[122]) Franz. P. 734731, Lombard-Gerin.

netes Pflanzenschutzmittel erhält man nach J. H. Horst[123]), wenn man 4 Teile Kupfersulfat und 2 Teile Natriumfluorsilikat mit Ätzkalk bis zur alkalischen Reaktion behandelt, trocknet und fein pulvert. Diesem Kupferkalk werden dann 5 Teile Kieselgur zugemischt und das Ganze durch ein Sieb gerieben. Zur Erzielung einer besseren Haftfähigkeit werden noch 3 Teile feinst gepulvertes Kasein und 1 Teil Natriumsulfit zugegeben.

Ein Erzeugnis, das viel lockerer, gleichmäßiger und feiner verteilt ist und eine erhöhte Haftfähigkeit an der Pflanzenoberfläche besitzt, erhält man nach weiteren Feststellungen von J. H. Horst[124]), wenn man die Kieselgur zu dem Kupfersulfat vor der Ausfällung mittels Kalk zusetzt.

40 Teile Kupfersulfat werden z. B. mit 20 Teilen Kieselgur vermahlen, mit Wasser angeschlämmt und alsdann mit Kalkmilch (20 Teile Ätzkalk in 40 Teilen Wasser) in einer Knetmaschine behandelt. Das Produkt wird hierauf getrocknet, gemahlen und durch feine Siebe gehen gelassen. Dem Trockengut werden nun 5 Teile Natriumbikarbonat und 10 Teile Roggenmehl beigemischt und nochmals gemahlen. Das Mittel zeigt nun eine so ausgezeichnete Haftung auf den Blättern, daß Regen es nach erfolgter Austrocknung im Tau nicht mehr innerhalb 3 bis 4 Wochen abwäscht.

Ein ähnlich wirkendes, wasserabstoßendes Schädlingsbekämpfungsmittel wird nach Angaben der Firma Dr. A. Wacker Ges. f. elektrochem. Ind. G. m. b. H.[125]) in folgender Weise erhalten:

Eine feingepulverte Mischung von 250 kg Kupfersulfat und 170 kg Natriumdikarbonat werden einer Mischung von 50 kg Kieselgur und 130 kg Kalk, der bei der Umsetzung von Kalkseife mit Soda anfällt, zugesetzt.

Als Träger oder Verdünnungsmittel für kupferhaltige Pflanzenschutzmittel hat F. Johnson[126]) das unter dem Namen Moler bekannte natürliche Gemisch aus Kieselgur und Ton vorgeschlagen.

Ein geeignetes Mittel zur Bekämpfung von Pflanzenkrankheiten bzw. zum Schutze gegen Insektenschädlinge wird z. B. erhalten, wenn man ein Gemisch von einem Teil Kupfersulfat und drei oder mehr Teile Moler in bekannter Weise alkalisiert oder neutralisiert.

Neben Kieselgur werden auch Kieselsäuregele als Träger für kupferhaltige Pflanzenschutzmittel verwendet. Zur Bekämpfung von Rebschädlingen ist z. B. ein Stäubemittel geeignet, das aus großporigem Kieselsäuregel und kolloidem Kupferpolysilikat besteht[127]).

Ein bei längerem Lagern nicht zersetzbares kupferhaltiges Schädlingsbekämpfungsmittel, welches an der Pflanze gut haftet, wird erhalten, wenn man dem nach der Umsetzung von Kupfersulfat mit Natriumkarbonat erhaltenen Gemisch aus basischem Kupferkarbonat und Natriumsulfat Kaolin zusetzt[128]).

Ein solches Präparat wird in folgender Weise bereitet:

100 kg Kupfersulfat werden mit 45 kg entwässertem Soda zusammen gemahlen. Dieses Pulver wird alsdann in Kisten gepackt, festgestampft und auf ungefähr 40 bis 45° erwärmt. Nach erfolgter Umsetzung wird das Reaktionsgemisch aus den Kästen entfernt und nach dem Liegen an der Luft mit 300 kg Kaolin versetzt.

Zur Darstellung von leicht emulgierbaren Pflanzenschutzmitteln rührt A. L. E. Marion[129]) Kupferverbindungen mit einem Trägerstoff, wie Kaolin, Bentonit, oder mit einem Gemisch mit Kalk und Bentonit, zusammen zu einer Paste an. Das nach dem Trocknen und Mahlen erhaltene Pulver kann zum Verstäuben oder zur Herstellung von Spritzbrühen verwendet werden.

Die durch Vermischen von Kupfersulfat mit Kaolin erhaltenen Pflanzenschutzmittel zeigen den Übelstand, daß sie leicht zerbröckeln und sich zersetzen. Nach F. Altmann[130]) kann man diesen Nachteil durch Zusatz von Seife zu dem Kaolin beseitigen.

1 Teil Kupfersulfat wird z. B. mit 2 Teilen Kaolin vermischt und der Mischung etwa 10 Proz. mit Wasserglas gefüllte Seife zugesetzt.

Das die Haftung begünstigende Kaolin kann zum Teil durch Kieselgur ersetzt werden[131]).

Heyl[132]) setzt den aus basischem Kupfersulfat und Ton oder Bentonit bestehenden Pflanzenschutzmitteln eine geringe Menge Magnesia zu.

Ein besonders zur Bekämpfung der Peronospora geeignetes Mittel besteht aus einem Gemisch von feinst verteiltem Kupferoxychlorid, Schwefel und einem Emulgierungsmittel, wie Ton[133]).

Feinstverteilte kupferhaltige bakterizide, insektizide und fungizide Stoffe, die unlöslich oder schwerlöslich sind, werden ferner erhalten, wenn man basisches Kupfersulfat oder Kupfersulfid in Gegenwart poröser und adsorbierend wirkender Stoffe, wie Tier- oder Pflanzenkohle, Kieselgur, Kaolin, Kieselsäure, Bentonit, fällt[134]).

Ein aus Kupferverbindungen und Tonerdehydrat bestehendes fungizides Pflanzenschutzmittel kann man nach D. Lammering[135]) weiter erhalten, wenn man wasserlösliche Kupfersalze mit wasserlöslichen Aluminiumsalzen umsetzt.

Zur Bereitung einer 1proz. Kupferbrühe wird z. B. 1 kg Kupfernitrat in 50 Liter Wasser aufgelöst und unter Rühren in eine Lösung von 0,6 kg Tonerdenatron in 50 Liter Wasser gegossen. Aus dieser kolloiden Lösung läßt sich nach dem Abfiltrieren und Mahlen auch ein festes, staubförmiges Produkt gewinnen. Diesem Pulver kann noch Kaolin oder Bolus zugesetzt werden.

Tonerdegel in Solform verwenden wieder F. Stöwener, J. König und H. Schulz[136]) gemeinsam mit kolloidem Kupferarseniat zu Pflanzenschutzzwecken.

---

[123]) DRP. 427075, J. H. Horst.
[124]) DRP. 477502, J. H. Horst.
[125]) DRP. 549411, Dr. A. Wacker Ges. f. elektrochem. Ind. G. m. b. H.
[126]) DRP. 493146, F. Johnson.
[127]) Franz. P. 853811, Dessaux Fils.
[128]) DRP. 100618, C. O. R. v. Schenk.
[129]) Franz. P. 820343, A. L. E. Marion.
[130]) DRP. 412515, F. Altmann.
[131]) DRP. 497616, F. Altmann.
[132]) Brit. P. 449562, Heyl.
[133]) Franz. P. 840969, Dr. A. Wacker Ges. f. elektrochem. Ind. G. m. b. H.
[134]) Franz. P. 783150, La Littorale, Soc. An. pour l'Exploit des Procédés du Dr. Hubert.
[135]) DRP. 432399, Chem. Fabrik von Heyden A. G.
[136]) DRP. 593416, I. G. Farbenindustrie A. G.

Auch die durch Umsetzung von Aluminiumsalzen mit Alkylenoxyden nach W. Ziese[137]) erhaltenen reversiblen Aluminiumhydroxyde werden nach K. Pfaff und M. Erlenbach[138]) zur Bereitung von kupferhaltigen Spritzbrühen oder Stäubemitteln verwendet.

20 Teile des nach dem bereits früher beschriebenen Verfahren hergestellten Tonerdegels werden z. B. mit 80 Teilen Kupfersulfat gemischt. Diese Mischung stellt in 1 proz. Konzentration nach der Neutralisation mit Kalk eine erhebliche Verbesserung der gewöhnlichen Kupfer-Kalkbrühen dar.

Ein zur Bekämpfung von Peronospora im Weinbau bzw. Fusikladium im Obstbau geeignetes Präparat stellt man nach einer anderen Ausführungsform in der Weise her, daß man eine Mischung von 50 Teilen Kupferazetat und 50 Teilen des in gleicher Weise erhaltenen Tonerdegels in Wasser zu einer 1 proz. Lösung auflöst.

Zur Herstellung von kupferhaltigen Schädlingsbekämpfungsmitteln sind nach F. X. Schwaebel[139]) auch solche poröse Stoffe, wie Kieselgur oder Bleicherde, als Füll- oder Stäubemittel geeignet, die bei der Reinigung von Ölen und Fetten anfallen. Diesen fetthaltigen porösen Stoffen kann noch Kieselgur zugemischt werden.

Ein äußerst wetterbeständiges Pflanzenschutzmittel erhält man z. B., wenn man 100 Teile basisches Kupferkarbonat mit 150 Teilen Kalk, wie er bei der Kalkverseifung anfällt, mischt und dann 50 Teile Kieselgur zusetzt.

Ein sehr wirksames Pflanzenstäubemittel, das beim Verstäuben auf den Blättern eine ausgezeichnete Haftfähigkeit besitzt, wird ferner erhalten, wenn man 100 Gewichtsteile feinpulverisierten Schwefel mit 100 Teilen fetthaltiger Bleicherde und 100 Teilen Kieselgur sowie mit 100 Teilen basischem Kupferkarbonat mischt.

Als Träger für Kupfersulfat oder Kupferarsenit verwendet auch G. B. Barnhill[140]) die bei der Reinigung von Ölen, Fetten usw. anfallenden fetthaltigen Stoffe, wie Aktivkohle, Fullererde, Bentonit usw.

Nach F. X. Schwaebel[141]) kann man diese ölhaltigen porösen Stoffe allein oder gemeinsam mit fettfreien aktiven Stoffen, wie Kieselgur, auch als Träger für wasserlösliche kupferhaltige Pflanzenschutzmittel verwenden.

Eine feingepulverte Mischung von 250 g Kupfersulfat und 170 g Natriumkarbonat wird einer Mischung von 50 kg Kieselgur und 130 kg Kalk, welches bei der Umsetzung von Kalkseife mit Soda anfällt, zugesetzt. Das erhaltene Pflanzenschutzmittel haftet mit seinem hydrophoben Trägerstoff gut auf den trockenen Blattflächen. Bei Eintritt von Regen oder Tau gehen die wirksamen kupferhaltigen Anteile in die Wasserschicht und Trocknen mit dieser ein.

Nach einer anderen Ausführungsform werden 100 kg Schweinfurtergrün, 100 kg Kalk, 10 kg Sulfitablauge, 40 kg Holzmehl, 50 kg Kieselgur und 200 kg fetthaltiger Bleicherde gemischt. Stäubt man dieses Pulver auf eine mit Regen oder Tau benetzte Blattoberfläche, so treten bei einem guten Haften des Pflanzenschutzmittels die wirksamen Bestandteile des Kupfers und Arsens in die Wasserschicht ein.

Eine noch bessere Haftfestigkeit und Wasserbeständigkeit erreicht man nach F. X. Schwaebel[142]), wenn man dem Kupfersalz einen wasserlöslichen hydrophilen Stoff zusetzt und dann mit den genannten Trägerstoffen vermischt.

Ein kupferhaltiges Insektenvertreibungsmittel kann man auch erhalten, wenn man Terpenderivate, z. B. Sulfoterpen, innig mit Kalk mischt und dieser Mischung Adsorptionsmittel, wie aktive Kohle oder Kieselgur, und Kupfersalze, besonders Kupfersulfat oder Oxychloride des Kupfers, zusetzt[143]).

[137]) W. Ziese, Ber. Dtsch. chem. Ges. **66**, 1935 (1933).

[138]) DRP. 579598, I. G. Farbenindustrie A. G.

[139]) DRP. 501416, Dr. A. Wacker Ges. f. elektrochem. Ind. G. m. b. H.

[140]) USAP. 2014609, G. B. Barnhill.

[141]) DRP. 549411, Dr. A. Wacker Ges. f. elektrochem. Ind. G. m. b. H.

[142]) DRP. 545339, Dr. A. Wacker Ges. f. elektrochem. Ind. G. m. b. H.

[143]) Franz. P. 854367, Etablissements R. Gourdin, Vidal & Co.

Notizen.

Aus dem Laboratorium für allgemeine und anorganische Chemie der Universität Amsterdam (Direktor: Prof. Dr. J. A. A. Ketelaar).

Zur Frage der Viskosimetrie technischer Farben.

Von W. Beck (Amsterdam, Holland).

(Eingegangen am 19. August 1941)

Aus äußeren Gründen komme ich erst etwas verspätet dazu, den interessanten Ausführungen von F. Wachholtz u. W. K. Asbeck (Kolloid-Z. **93**, 280, 1940; **94**, 66, 1941): Ein neues Verfahren zur Bestimmung der Viskosität bei hohen Schubspannungen und definierten Schergeschwindigkeiten, einige Bemerkungen hinzuzufügen.

1. Zur Frage des Apparativen.

Die oben genannten Autoren stellen das von ihnen verwandte Bandviskosimeter dem sogenannten Zylinderverfahren gegenüber und konstatieren, daß letzteres für Messungen bei hohen Schergeschwindigkeiten ein für allemal ausscheidet. Es wird geltend gemacht, daß die Arbeitsweise dieses Verfahrens äußerst umständlich und bei hohen Schergeschwindigkeiten schon deswegen nicht brauchbar ist, da als Folge der inneren Reibung in der Flüssigkeit völlig unkontrollierbare Temperatursteigerungen auftreten.

Demgegenüber gestattet sich der Verfasser darauf hinzuweisen, daß er gemeinsam mit von Hessert bei Messungen von Farben und verschiedenen Ölen in einem konzentrischen Zylindersystem nachgewiesen hat, daß man auch bei hohen Schergeschwindigkeiten zu einwandfreien Werten gelangt. Es wurde weiterhin gezeigt, wie man sämtliche Untersuchungen auf einfache Weise thermokonstant durchführt und schließlich eine Viskosimeterform benutzen kann, bei der die umständliche Art der Ablesung mit Hilfe von Spiegel und Fernrohr in einfachster Weise durch Zeiger und Kreisskala ersetzt war (W. Beck und F. von Hessert, Farben-Ztg. **38**, 732, 763, 792, 820, 1933).

Letztgenannte Autoren möchten auch annehmen, daß es ihnen neben der Einführung einer Reihe von

weiteren Vereinfachungen geglückt ist, eine der größten Schwierigkeiten zu beheben, die bisher einer weiteren Verbreitung des konzentrischen Zylindersystems entgegenstand, nämlich den Mangel einer bequemen Herstellungsart von Torsionsdrähten.

Es ist ihnen aber nicht gelungen, die von Herrn Wachholtz bei seinem Scheibenviskosimeter bei hoher Winkelgeschwindigkeit und sehr geringer Schichtdicke beobachtete und auch für das konzentrische Zylindersystem vorausgesagte Temperatursteigerung, zum mindesten nicht bei der von ihnen verwandten Spaltbreite, nachzuweisen.

Während man beim Couette die Kontrolle der Strömungsform, die durch Änderung des Verhältnisses des Radius des Innenzylinders zur Spaltbreite und der Schergeschwindigkeit zu verfolgen ist, in der Hand hat, bleibt das Ergebnis entsprechender Ermittlungen beim Bandviskosimeter noch abzuwarten. Die Vermutung liegt nämlich nahe, daß die Anwesenheit von Kanten und Schneiden in der strömenden Flüssigkeit bzw. von Unebenheiten auf der Bandoberfläche die Entstehung von unregelmäßigen Strömungsformen bei hoher Schergeschwindigkeit begünstigt. Die Autoren sprechen selbst von der Bildung unregelmäßiger streifiger Flüssigkeitsfiguren und sahen sich daher genötigt, die geraden Ränder der Metallbacken durch runde zu ersetzen. Bei dieser Gelegenheit sei schließlich noch darauf verwiesen, daß es uns mit Hilfe des Torsionsviskosimeters gelungen ist, den Einfluß von Verlaufmitteln, wie z. B. α-Krotonsäure bzw. Benzoesäure auf die Gestalt der Viskositätskennlinie schon beim reinen Standöl, bereits vor Einführung des Bandviskosimeters deutlich nachzuweisen.

Aus dem oben Vorgetragenen folgt, daß man Flüssigkeiten jedweder auch nur möglichen Zähigkeit einwandfrei bei kleinsten, aber auch sehr großen Schergeschwindigkeiten bei jeder gewünschten Temperatur schnell und recht einfach in dem von uns beschriebenen Zylinderviskosimeter untersuchen kann.

2. Zur Frage der Darstellung der Meßergebnisse.

Die Darstellung der Meßergebnisse wird in besagter Arbeit auf eine Viskositätsbeziehung von Bingham gegründet, obgleich darauf aufmerksam gemacht wird, daß in Abweichung von einer Fundamentalforderung dieser Hypothese bei kleinen Schergeschwindigkeiten ein gekrümmter Kurvenzug erhalten wird, der häufig auf den Nullpunkt hinweist.

Verf. hat indessen mit von Hessert mit seinem bezüglich Thermokonstanz vervollkommneten und von Herrn Wachholtz selbst sonst als ideal bezeichneten Couette durch Messungen bei sehr kleinen Schubspannungen gezeigt, daß die gekrümmte Viskositätskennlinie bei vielen Öl- und Zellulose-Ester-Lacken sowie auch Standölen unverkennbar durch den Nullpunkt des τ, D-Koordinatensystems geht. Bei einer ganzen Reihe von Ölen, darunter auch lacktechnisch wichtigen, haben bereits früher schon Ostwald und Mitarbeiter bei ihren grundlegenden druckviskosimetrischen Untersuchungen Abweichungen vom normal-viskosen Fließen festgestellt. Hierdurch hat nun die Bingham'sche Hypothese auch für den vorliegenden Fall ihren eigentlichen mechanischen Sinn verloren, woraus folgt, daß es — allgemein gesprochen — bei Lacken und Standölen nicht gerechtfertigt ist, von Plastizität geschweige denn Pseudo-Plastizität zu sprechen. Wir haben daher anempfohlen, die mechanischen Eigenschaften z. B. eines streichfertigen Öllackes bzw. eines spritzfertigen Zellulose-Ester-Lackes in allgemeingültiger und vorurteilsfreier Weise durch unabhängige Materialkonstante zu kennzeichnen.

Die von K. Weissenberg (Abh. preuß. Akad. Wiss., physik.-math. Kl. Nr. 2, Jg. 1931) unlängst entwickelte Mechanik deformierbarer Körper hat u. a. auch die anomale Strömung einer Flüssigkeit, zum mindesten in formaler Beziehung und als mechanisches Phänomen, dem Verständnis viel näher gebracht. Im Gegensatz zu rechnerischen Überlegungen anderer Autoren, von denen in erster Reihe M. Reiner genannt sei (Physics **5**, 321, 1934) operiert man bei besagten Ableitungen nicht mit bestimmten unbeweisbaren Hilfsannahmen. Wir müssen uns ein näheres Eingehen hierauf und insbesondere auch auf die von Reiner erhobenen Bedenken hinsichtlich der unzulänglichen Konvergenz der auftretenden Potenzreihen indessen versagen. Kurz gesprochen gelangt man auf Grund von thermodynamischen Überlegungen zu einer sogenannten mechanischen Zustandsgleichung, d. h. zu einer universell gültigen Beziehung, in der die thermodynamischen Größen als Funktionen von mechanischen Variablen erscheinen.

Als allgemeingültiges Ergebnis findet man, daß in jedem Punkt der Flüssigkeit der Spannungstensor allein eine Funktion des Tensors der Deformationsgeschwindigkeit ist. Die Verallgemeinerung von Betrachtungen am sogenannten P-Körper-Modell lehrt, daß bei kolloiden Flüssigkeiten (in erster Annäherung als homogene Kontinua approximiert) in der Regel bei jeder endlichen dynamisch stationären Beanspruchung auch eine endliche Deformationsgeschwindigkeit resultiert. Aus diesen rein theoretischen Erwägungen folgt mit Notwendigkeit, daß es bei Farben, die auch in die Gruppe derartiger Flüssigkeiten hineinfallen, allein sinnvoll sein kann, von Zähigkeitswerten zu sprechen, die sich bei Schergeschwindigkeiten ergeben, die größer als Null sind.

Es bleibt nur noch die Aufgabe zu lösen übrig, zu derartigen Funktionen zu gelangen, die auch alle diejenigen Systeme umfassen, die bezüglich ihres mechanischen Verhaltens nicht ideal reversibel sind. Bei vielen streichfertigen Ölfarben, aber auch Standölen, konnten wir nämlich feststellen, daß sie bei einer Beanspruchung Zustandsänderungen erleiden, die man beim derzeitigen Stand der Theorie noch als mechanisch unbestimmt anzusehen hat. Es besteht also, allgemein gesprochen, bei einer zyklischen Deformationsbeanspruchung nach jedem vollendeten Zyklus nicht dieselbe dynamische Beanspruchung wie am Anfang, außerdem ist der Vorgang auch nicht unabhängig von Weg und Zeit.

Bei Zellulose-Ester-Lacken ist diese Bedingung hingegen im positiven Sinne erfüllt, und man dürfte hier mit übersichtlicheren Verhältnissen zu rechnen haben als bei den Öllacken.

Man muß sich klar darüber sein, daß die Technik quantitative Aufschlüsse über Größen, wie Streichbarkeit, Verlauf usw., einer Farbe wünscht. Wie weit indessen hierzu Untersuchungen über die Ab- bzw. Unabhängigkeit des η^*_∞ einer Pigmentsuspension von der Zähigkeit des öligen Suspensionsmittels bzw. über einen viskosimetrisch zu verfolgenden Einfluß der Art, Form bzw. Volumkonzentration der suspendierten Teilchen verhelfen können, ist noch nicht ersichtlich.

Gelegentlich einer kürzlichen Untersuchung der Frage, ob und in welchem Maße es bisher möglich ist,

von einem Zusammenhang anstrichtechnisch wichtiger Kennzahlen mit viskosimetrischen Größen zu sprechen, hat Verf. klargelegt, daß die Bestrebungen einer ganzen Reihe von Autoren mit Hilfe unzulänglicher Ausdrücke und durch praktische Erwägungen veranlaßte Beschränkungen auf bestimmte Werte der Schergeschwindigkeit zu solchen Zahlen zu gelangen, kaum als erfolgreich anzusehen sind (W. Beck, Afwijkingen van de Normaalviskeuse vloeing in verband met enkele in verftechnisch opzicht belangrijke grootheden, Verfkroniek Nr. 10, 27, 48, 68, 1940).

Die Ergebnisse eigener Untersuchungen wie diejenigen anderer Autoren bestätigen also immer wieder, daß sich die Hoffnung, allein auf Grund irgendwie durchgeführter Viskositätsmessungen neue, mehr umfassende, gegebenenfalls sogar allgemeingültige und dabei doch einfache Gesetzmäßigkeiten zu entdecken, schwerlich verwirklichen läßt. Es wäre verfrüht, nach anstrichtechnischen Kennzahlen suchen zu wollen, bevor wir nicht in der Lage sind, uns quantitative Einblicke in noch andere mechanische Größen zu verschaffen, die mit den Viskositätsanomalien sehr möglicher Weise in Beziehung stehen.

An genannter Stelle haben wir näher auseinandergesetzt, wie notwendig es ist, mehr über die unstreitig bereits in flüssigen Ölfarben wirksamen elastischen und damit zusammenhängenden Kräfte (vornehmlich dynamischer Natur) zu wissen, ganz abgesehen von der Vertiefung der bisher noch spärlich vorliegenden semiquantitativen Ermittelungen über die Lackthixotropie. Aus äußeren Gründen waren wir bisher leider nicht in der Lage, entsprechende, bereits vorbereitete Arbeiten zum Abschluß zu bringen.

Nicht zum wenigsten wird aber auch eine sinngemäße Interpretation der gesuchten und im Prinzip bereits gefundenen Materialgleichung nach dem Abschluß derartiger Messungen viel näher in den Bereich des Möglichen gerückt sein.

Amsterdam, den 9. August 1941.

Aus dem Institut für Kunststoffe und Anstrichforschung, Technische Hochschule Berlin (Leiter: Prof. Dr.-Ing. W. Röhrs).

Zur Bestimmung der Viskosität bei hohen Schergeschwindigkeiten.

(Erwiderung zu den vorstehenden Ausführungen von W. Beck.)

Von F. Wachholtz (Berlin).

(Eingegangen am 20. September 1941)

Die Arbeit, die man aufwenden muß, um den Strömungszustand einer Flüssigkeit aufrechtzuerhalten, wird vollständig in Wärme umgesetzt. So kann man die während einer Messung erzeugte Wärmemenge leicht errechnen; sie beträgt für ein Zylindergerät, dessen Spaltbreite im Verhältnis zu seinen Radien nicht gar zu groß ist (je cm³ Flüssigkeit) $\eta \cdot D^2 \cdot s \cdot 2{,}4 \cdot 10^{-8}$ cal · cm^{-3}. Dabei bedeutet η die Viskosität in Poise, D die Schergeschwindigkeit in s^{-1} und s die Versuchsdauer in Sekunden. Aus den Abmessungen des von Beck genannten Zylindergerätes geht nun hervor, daß die größte gebrauchte Winkelgeschwindigkeit von *rd.* 200° je Sekunde einer Schergeschwindigkeit D = *rd.* 30 s^{-1} entspricht. Beck und v. Hessert haben also bei einer Schergeschwindigkeit aufgehört zu messen, bei der die in unserer Arbeit angegebenen Messungen mit dem Bandviskosimeter beginnen.

Nehmen wir einmal willkürlich an, die Messungen im Zylindergerät beanspruchten eine Zeit von 10 Sekunden, und die Viskosität der Flüssigkeit betrage $\eta = 50$ P, so errechnen sich die je cm³ erzeugten Wärmemengen für $D = 10$ zu 0,0012 cal, für $D = 100$ zu 0,12 cal und für $D = 1000$ zu 12 cal. Die Beobachtung von Beck und v. Hessert, daß auch bei den größten Winkelgeschwindigkeiten keine störende Temperaturerhöhung eingetreten ist, stimmt also — aber nur deswegen, weil die größte Winkelgeschwindigkeit eben nur einer Schergeschwindigkeit von $D = 30$ entsprochen hat. Wäre die von Beck und v. Hessert angewandte Höchstgeschwindigkeit nur dreimal so groß gewesen, so hätte sich vielleicht schon ein leichter Temperaturanstieg bemerkbar gemacht. Mit Sicherheit jedoch würde die Temperatursteigerung zu unbrauchbaren Messungen geführt haben, hätte man die Winkelgeschwindigkeit des Drehzylinders weiter um eine halbe bis ganze Zehnerpotenz gesteigert, d. h. hätte man wirklich in dem Schergeschwindigkeitsbereich gemessen, in dem wir die Hauptmessungen mit dem Bandviskosimeter ausgeführt haben. Bedenkt man weiter, daß $s = 10$ und $\eta = 50$ für die vorstehende Rechnung bewußt niedrig gewählt sind, so folgt einwandfrei, wie unzweckmäßig es ist, für Messungen bei hohen Schergeschwindigkeiten (richtiger: Schubspannungen) ein Zylindergerät zu benutzen. Das mechanische Wärmeäquivalent läßt sich nicht aus der Welt schaffen; es macht sich sogar schon, wie die Rechnung zeigt, beim Bandviskosimeter bemerkbar.

Kanten und Schneiden kommen beim Bandviskosimeter im wirksamen Meßraum, der durch das gleitende Band und die Metallbacken gebildet wird, nicht mit der Flüssigkeit in Berührung. Auch dürften die Bandränder einen wesentlich geringeren Einfluß auf die Messungen haben als etwa die Zylinderendflächen beim Zylindergerät. Die Ränder liegen ja nicht im eigentlichen Meßraum, und ihre Fläche ist klein im Verhältnis zur wirksamen Oberfläche des Bandes.

Unebenheiten der Bandoberfläche begünstigen zweifellos die Ausbildung unregelmäßiger Strömungsformen; begünstigen — ob diese aber auch wirklich gebildet werden, steht keineswegs fest, denn die kritische Schergeschwindigkeit wird längst nicht erreicht. In diesem Zusammenhange möge auf den Versuch von Coulomb hingewiesen werden, der zeigte, daß es einerlei ist, ob eine in der Flüssigkeit waagerecht hängende Scheibe mit Fett überzogen wird oder mit Steinzeugpulver. Die Pendelbewegung, die die Scheibe um ihre Achse ausführt, wird dadurch nicht beeinflußt.

Die unregelmäßigen Flüssigkeitsfiguren, die sich zeigen, wo das Band aus den Metallbacken austritt, dürften mit den Unebenheiten des Bandes nichts zu tun haben, vielmehr durch den plötzlichen Wechsel der hydrodynamischen Bedingungen verursacht sein, denen die Flüssigkeit unterliegt. Dafür spricht auch die Beobachtung, daß die Figuren unterdrückt werden, wenn man die Kanten der Metallbacken unten abrundet, insbesondere aber die Tatsache, daß bei echten Flüssigkeiten η unabhängig von D gefunden wird. Nur nebenbei sei bemerkt, daß bei dem von Beck und v. Hessert benutzten Zylindergerät bestimmt kein ganz einfacher Strömungszustand vorliegt, denn die Schergeschwindigkeiten am inneren und äußeren Zylinder verhalten sich zueinander wie 140 zu 100.

Alle Bemühungen, die Fließeigenschaften von Flüssigkeiten, im vorliegenden Fall von Lackfarben usw., in allgemein gültiger und vorurteilsfreier Weise zu kennzeichnen, sind unbedingt zu begrüßen, und die angezogene Arbeit von K. Weissenberg verdient zweifellos volle Beachtung. Zweierlei aber darf nicht übersehen werden: 1. Die (ganz allgemein gehaltenen) Betrachtungen Weissenbergs erfassen nicht diejenigen Systeme, die in ihrem mechanischen Verhalten nur unvollständig reversibel sind. 2. Die Betrachtungen führen zu Reihenentwicklungen, d. h. zu Gleichungen mit mehreren Konstanten. Es ist aber eine alte Weisheit, daß auch ad hoc erfundene Gleichungen mit mehreren Konstanten so manches darzustellen vermögen, was physikalisch ganz und gar nicht einwandfrei ist. Selbst wenn also z. B. eine Gleichung wie $\frac{1}{\eta} = \frac{1}{\eta_0} + A\tau^2 + B\tau^4$ (drei Konstanten und zwei Exponenten!) oder $\frac{1}{\eta} = A\tau^2 + B\tau^4$ (zwei Konstanten und zwei Exponenten!) die Abhängigkeit der scheinbaren Viskosität von τ gut wiedergibt, so ist damit keineswegs gesagt, daß die Gleichung in einem höheren Sinne „richtig" ist oder die Messung einwandfrei. Nur Untersuchungen umfassender Art können den Gebrauch solcher Gleichungen rechtfertigen. Da nun solche Untersuchungen nicht vorliegen, ganz besonders aber viele Pigmentsuspensionen nicht völlig reversibel, sondern mehr oder weniger thixotrop sind, muß es als zulässig gelten — ja schließlich gibt es gar keine andere Möglichkeit! — einfache empirische Gleichungen zu benutzen. Je mehr Beobachtungen diese wiederzugeben vermögen, und je weniger Konstanten sie dabei enthalten, um so besser sind sie. Wer solche Gleichungen benutzt, darf allerdings nicht vergessen, daß sie empirisch sind, ja vielleicht sogar auf einer bequemen Fiktion beruhen, und muß sich bei der Ausdeutung seiner Versuchsergebnisse zurückhalten. Solange das geschieht, und solange keine anderen brauchbaren Gleichungen bestehen, ist gegen den Gebrauch empirischer Gleichungen nichts einzuwenden. Es kann demnach wohl nicht beanstandet werden, wenn wir zur Darstellung unserer Meßergebnisse die Bigham'sche Gleichung benutzt haben, und es kann dies um so weniger, als es uns auf diese Weise gelungen ist, einfache Gesetzmäßigkeiten der empirischen Größe η^*_∞ aufzufinden. Ob wohl eine „richtige" Gleichung mit mehreren Konstanten und Exponenten eine solche handgreifliche Gesetzmäßigkeit hätte erkennen lassen?

Endlich noch ein Wort über die Bedürfnisse der Technik. Die Technik ist daran interessiert, nicht „richtige", sondern brauchbare Gleichungen an die Hand zu bekommen. Auch vom Standpunkt der Technik ist also gegen den Gebrauch der Binghamschen Gleichung nichts einzuwenden, da sie sich als brauchbar erwiesen hat. Allerdings sagt die Größe η^*_∞ nichts aus über Verstreichbarkeit und Verlauf, und das ist ja auch von uns nirgends behauptet worden. Aber sie steht wohl in Zusammenhang mit der Verstreichbarkeit. Das arbeitende Bandviskosimeter ist das Modell des streichenden Pinsels: Die Farbe wird auf kurzer Strecke dünn aufgetragen, und zwar ungefähr mit einer Schergeschwindigkeit, die für das Aufpinseln kennzeichnend ist. Der Armmuskel des Malers wird durch das fallende Gewicht ersetzt, aus dem genau die Arbeit hervorgeht, die man aufwenden muß, um z. B. 1 Liter Farbe zu einer 50 μ dicken Schicht auszubreiten. Die Gleichung von Bingham erlaubt nun die Arbeit für $D = 10000$, $D = 1000$ oder $D = 100$ zu errechnen; für diese Rechnung aber ist der Wert von η^*_∞ unerläßlich.

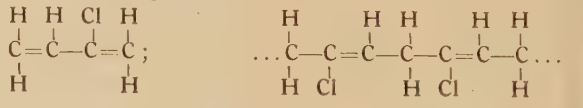
Als Maß für die aufzuwendende Arbeit kann der Wert von η^*_{10000}, η^*_{1000} oder η^*_{100} gelten. An etwa fünfzehn verschiedenen Farben, die an anderer Stelle auf ihre Verstreichbarkeit untersucht wurden, ist die Brauchbarkeit des Wertes η^*_{1000} geprüft worden. Das Ergebnis war völlig einwandfrei, ja es konnten an langsam eindickendem Zinkweiß (ZnO-Suspensionen) schon zu einem Zeitpunkt kleine Unterschiede in der Verstreichbarkeit aufgefunden werden, als sie praktisch noch nicht auffielen[1]).

Indessen: Ein Allerweltskünstler ist weder das Bandviskosimeter noch die Gleichung von Bingham; zur Feststellung, was bei geringen Schubspannungen passiert, sind beide nicht geeignet. So ist es auch nicht möglich, aus den Meßergebnissen des Bandviskosimeters irgend etwas über den Verlauf von Farben zu erfahren. Ein anderes Gerät muß an die Stelle des Bandviskosimeters treten und die Bingham'sche Gleichung durch eine andere Beziehung ersetzt werden. Sollte diese umfassender und doch einfach sein, so wäre das sehr zu begrüßen. Eines aber wird keine Gleichung leisten: eine sichere Aussage darüber zuzulassen, wie sich die Farbe ganz allgemein verarbeiten läßt. Dazu wäre mindestens noch erforderlich, die Verdunstungsgeschwindigkeit vorhandener Lösungsmittel sowie ihren Einfluß auf die Verstreichbarkeit und den Verlauf mit zum Ausdruck zu bringen. Was den Maler aber eigentlich interessiert, ist die Verarbeitbarkeit ganz allgemein, und die Verstreichbarkeit der Farbe im frischen Zustand ist nur eine der Eigenschaften, deren Summe die Verarbeitbarkeit ausmacht. Man sieht: Für die Technik hat es gar keinen Zweck, eine umfassende und „richtige" Gleichung aufzustellen. Sie würde durch ihre Länge unübersichtlich und damit unbrauchbar sein. Die Technik wünscht sich auch gar nicht wissenschaftliche Korrektheit; sie braucht übersichtliche, wenn auch möglichst allgemeingültige Regeln. Und diese kann man gewiß geben, bevor man die große Mannigfaltigkeit der Fließerscheinungen physikalisch einwandfrei und vollständig entwirrt hat.

[1]) Vielleicht wäre es richtiger, den Wert von η^*_{10000} als Vergleichsmaß zu wählen.

Berichtigung.

In dem Aufsatz: „Über Raman-Spektroskopie und ihre Anwendung auch auf Gläser und glasartige Kunststoffe" von A. Simon (Dresden), Kolloid-Z. **96**, Heft 2/3 (1941), ist auf Seite 185 die dortige Formel zu ersetzen durch die folgenden:



Verantwortlicher Schriftleiter: Prof. Dr. Wo. Ostwald in Leipzig. Für die Anzeigen verantwortlich: Anton-Georg Hüwet, Dresden-Bl. Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig. Buchdruckerei Albert Hille, Dresden-N. — Pl. 5.

Mitteilungen
der
KOLLOID-GESELLSCHAFT (E.V.)

Sitz der Kolloid-Gesellschaft, Leipzig C 1, Linnéstraße 2
Anschrift für Anmeldungen und Vereinssachen: Dozent Dr. Hans Erbring, Leipzig C 1, Linnéstraße 2

Anschrift für Zahlung von Mitgliedsbeiträgen:
Kolloid-Gesellschaft, Dresden-Bl., Residenzstraße 32
Postscheckkonto Dresden 34760

November 1941

1. Vorsitzender: Prof. Dr. Wo. Ostwald, Leipzig C 1, Linnéstraße 2
Stellv. Vorsitzender: Prof. Dr. A. Lottermoser, Dresden A 24, Altenzeller Straße 31
Schatzmeister: Dr.-Ing. e. h. Th. Steinkopff, Dresden-Bl., Residenzstr. 32
Schriftführer: Dozent Dr. H. Erbring, Leipzig C 1, Linnéstraße 2

Mitglied der Kolloid-Gesellschaft kann jede für Kolloidwissenschaft interessierte Person oder Firma werden, gegen deren Wahl nach zweimonatiger Veröffentlichung in der Kolloid-Zeitschrift kein Einspruch erhoben wird.

Um Mitglied zu werden teilt man dem Schriftführer der Kolloid-Gesellschaft, Herrn Doz. Dr. Hans Erbring, Leipzig C 1, Linnéstr. 2, diese Absicht unter Nennung zweier befürwortender Mitglieder der Gesellschaft mit. Sind solche Mitglieder nicht bekannt, so setze man sich unter näherer Personenangabe ebenfalls mit dem Schriftführer in Verbindung, der weiteres veranlassen wird.

Die Mitgliedsbeiträge betragen für physische Personen 3 RM (für immatrikulierte Studenten und akademische Assistenten ohne feste Anstellung 1,50 RM), für juristische Personen (Firmen und Institute) 10 RM.

Zweck der Kolloid-Gesellschaft ist die Pflege der reinen und angewandten Kolloidwissenschaft und ihrer Nachbargebiete, sowie die Pflege und Förderung der persönlichen Beziehungen zwischen ihren Vertretern.

Neu-Anmeldungen

Durch J. Eggert und E. Hubert:
Matthes, Dr. Arno, Dessau, Kiefernweg 6.

Durch Wo. Ostwald und H. Erbring:
Kahlert, Dr. Max, Nünchritz über Riesa, Heydenstraße 1.

Tagesnachrichten

Berlin. Geheimrat Prof. Dr. G. Lockemann, dessen grundlegende Untersuchungen über die Adsorptionsverbindungen zwischen kolloidem Eisenhydroxyd und arseniger Säure vor 30 Jahren in der Kolloid-Zeitschrift erschienen, feierte seinen 70. Geburtstag. Ihm wurde vom Führer die Goethe-Medaille verliehen. Gleichzeitig wurde dem Jubilar, der nach seiner Emeritierung seit Anfang des Krieges wieder die Leitung der Chemischen Abteilung des Robert-Koch-Instituts übernommen hat und auch weiterhin auf chemie-historischem Gebiet tätig ist, von der Deutschen Gesellschaft für Geschichte der Medizin, Naturwissenschaft und Technik die Sudhoff-Plakette überreicht. Ferner wurde er zum Ehrenpräsidenten der Berliner Gesellschaft für Geschichte der Naturwissenschaften, Medizin und Technik ernannt.

Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. M. Planck, Berlin, emer. Ordinarius für theoretische Physik, wurde von der Finnischen Akademie der Wissenschaften in Helsinki zum Ehrenmitglied ernannt.

Prof. Dr. C. Krauch, Berlin, Leiter des Amtes für Wirtschaftsausbau, Generalbevollmächtiger des Reichsmarschalls für Sonderfragen der chemischen Erzeugung und Vorsitzender des Aufsichtsrates der I. G. Farbenindustrie A.-G., wurde von der Universität Heidelberg die Würde eines Dr. rer. nat. ehrenhalber verliehen.

Dr. A. Kußmaul, Dozent für Metallkunde an der Technischen Hochschule, wurde zum außerplanmäßigen Professor ernannt.

Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20 % Ermäßigung

Berlin. Dr. habil. Th. Schoon wurde zum Dozenten für physikalische Chemie an der Technischen Hochschule ernannt.

Prof. Dr. R. Rieke, Vorsteher der Chemisch-Technischen Versuchsanstalt bei der Staatl. Porzellan-Manufaktur Berlin, feierte am 13. November seinen 60. Geburtstag.

Breslau. Prof. Dr. Ernst Schmitz wurde zum Direktor des Instituts für Physiologische Chemie an der Universität ernannt.

Prof. Dr. Dr. med. h. c. F. Hofmann feierte am 2. November seinen 75. Geburtstag, zu welchem Anlaß ihm vom Führer die Goethe-Medaille für Kunst und Wissenschaft verliehen wurde.

Budapest. Prof. Dr. von Daranyi erhielt die Humboldt-Medaille und wurde zum auswärtigen Mitglied der Leopoldina-Carolina in Halle ernannt.

Darmstadt. Dr. R. Brill, Abteilungsleiter am Oppauer Forschungslaboratorium (Ammoniak-Laboratorium) der I. G. Farbenindustrie A.-G., hat einen Ruf an die Technischen Hochschule Darmstadt als Direktor des Instituts für anorganische und physikalische Chemie als Nachfolger des verstorbenen Prof. Dr. E. Zintl angenommen.

Dr. rer. nat. habil. Rudolf Gebauer wurde zum Dozenten für das Fach Experimentelphysik ernannt.

Dresden. Dr. phil. habil. Ferd. Schneider wurde zum Dozenten für Organische Chemie an der Technischen Hochschule ernannt.

Hannover. Prof. Dr. W. Böttger, Hannover, beging am 2. Oktober seinen 70. Geburtstag.

Prof. Dr. Wilh. Biltz, o. Prof. in der Fakultät für Naturwissenschaften und Ergänzungsfächer der Technischen Hochschule, wurde von seinen amtlichen Verpflichtungen entbunden.

Königsberg. Unser Mitglied Dr. Albrecht Siehr ist am 2. Oktober auf Oesel gefallen.

Leipzig. O. Prof. Dr. med. W. von Brunn, Leipzig, Direktor des Karl-Sudhoff-Instituts für Geschichte der Medizin und der Naturwissenschaften, wurde vom Vorstand der Deutschen Gesellschaft für Gschichte der Medizin, der Naturwissenschaften und der Technik die Sudhoff-Plakette verliehen.

Dr. phil. habil. F. Horst Müller wurde zum Dozenten für das Fach Physik ernannt.

München. Dr. phil. habil. W. Frömmel wurde zum Dozenten für Agrikulturchemie unter Zuweisung an die Fakultät für Landwirtschaft der Technischen Hochschule München ernannt.

Dozent Dr. phil. F. Klages, Chemisches Laboratorium der Universität München, wurde zum außerplanmäßigen Professor ernannt.

Prag. A. o. Prof. Dr. I. Böhm wurde zum o. Prof. für physikalische Chemie an der Deutschen Universität Prag ernannt.

Straßburg. Prof. Dr. W. Noddack, Freiburg, wurde zum Ordinarius für physikalische Chemie und Direktor des Instituts für physikalische Chemie an der Universität Straßburg ernannt.

Wien. Dr. techn. habil. Margarethe Janke, Technische Hochschule Wien, wurde zur Dozentin für organische Chemie mit besonderer Berücksichtigung der Biochemie ernannt.

Dr. phil. habil. F. Hecht wurde zum Dozenten für Chemie an der Universität ernannt.

Dr. R. Herzner, außerplanmäßiger Professor für Chemie an der Hochschule für Bodenkultur Wien, wurde zum o. Prof. und Direktor des Instituts für Chemie und forstliche Technologie ernannt.

MEMBRANFILTER

Verlangen Sie Liste Fili 5

Membranfilter

nach **Prof. Zsigmondy**, in jeder Porenweite für **Membranapparaturen**

Filtration · Elektrofiltration
Dialyse · Elektrodialyse
Osmose · Elektroosmose

Membranfiltergesellschaft Sartorius-Werke A.-G. & Co., Göttingen

Selen-Photoelemente

Lieferbar in verschiedenen Größen von 12—145 mm Durchmesser

Ausführliche Druckschriften stehen zur Verfügung

Spezialfabrik lichtelektrischer Zellen und Apparate

DR. B. LANGE

DR. B. LANGE BERLIN

BERLIN-ZEHLENDORF-W, HERMANNSTR. 14-18

Fernruf: Sammel-Nr. 850888 — Telegr.-Adr.: Photozelle Berlin

Grundriß der Farbenlehre
der Gegenwart

Von **Dr.-Ing. Manfred Richter**
Staatl. Materialprüfungsamt Berlin-Dahlem, Abteilung Faserstoffe

unter Mitarbeit von

Dr. med. Ingeborg Schmidt u. **Dr.-Ing. Albert Dresler**
Luftfahrtmed. Forschungsinst. d. Reichsluftfahrtministeriums Berlin
Osram G. m. b. H., Komm.-Ges., Berlin

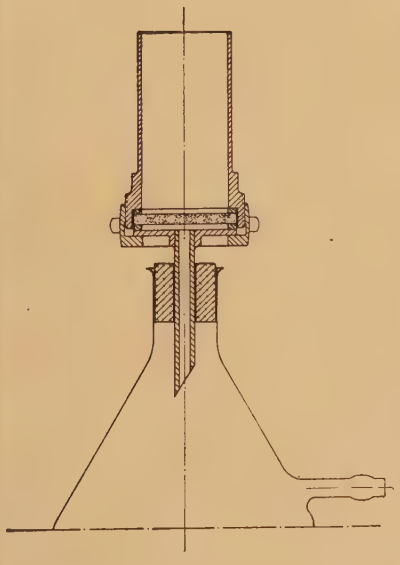
XII, 226 Seiten, mit 120 Abb. und 18 Tabellen (1941) Preis broschiert RM 15.—

(Wissenschaftliche Forschungsberichte Band 51)

... Das Buch vermeidet, ein System der Farbenlehre aufzustellen oder einseitig vorzutragen; der Verfasser war im Gegenteil bemüht, die scheinbaren Gegensätze zwischen den einzelnen Ansichten durch sachliche Darstellung und Klarstellung auszugleichen und so den Weg zu bereiten für eine einheitliche, gemeinsame Fortentwicklung aller Zweige der Farbenlehre. Dem Lehrenden und dem Studierenden wird das Buch ebensoviel Hilfsmittel sein wie dem Koloristen, Techniker und Ingenieur sowie allen jenen Industriezweigen, in denen Fragen der Farbmessung und -ordnung von Bedeutung sind.

Melliand Textilberichte (493)

Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig



Berkefeld-Plattenfilter

für Sterilfiltration kleinster Mengen im Laboratorium

Auswechselbare, auf Porengröße bestimmte Platten

Berkefeld Filter

Celle 5

KIESELGEL

das ideale Adsorptionsmittel

Unsere 5 Kieselgelsorten sind den verschiedenen Verwendungszwecken besonders angepaßt

Kieselgel Sorte A . . . . . Als Kontaktmasse und Träger von Katalysatoren, zur Raffination von Flüssigkeiten

Kieselgel Sorte Em . . . . . Zur Adsorption und Rückgewinnung von Lösemitteldämpfen, zur Gasreinigung

Kieselgel Sorte Ee . . . . . Zur Luft- und Gastrocknung, zur Feinreinigung von Gasen

Kieselgallerte . . . . . Als Grundlage für Salben und Pasten

Kieselgel feinst pulverisiert Für sanitäre Puder und dergleichen

Für wärmeempfindliche Stoffe, Pflanzenextrakte, Organpräparate unsere bewährten

KALTLUFTTROCKENANLAGEN

nach dem Kieselgelverfahren

Spezialprospekte und Literatur sowie fachm. Beratung stehen auf Wunsch kostenlos zur Verfügung

Gebr. Herrmann, Köln-Ehrenfeld 258

Telefon 50 843 Grünerweg 8

Viskosität der Kolloide

Von Dr.-Ing. **W. Philippoff,** Berlin

Etwa XVI, 450 Seiten, mit etwa 250 Abb. und zahlreichen Tab. (1941) Preis RM 45.–, geb. RM 47.–

(Handbuch der Kolloidwissenschaft Band 9.)

Dieser im Rahmen des „Handbuches der Kolloidwissenschaft" erscheinende Band „Viskosität der Kolloide" faßt alle auf diesem für die Forschung und für die Anwendung so wichtigen Gebiet vorliegenden experimentellen und theoretischen Ergebnisse zusammen und bietet somit dem Wissenschaftler und dem Praktiker einen Überblick über den derzeitigen Erkenntnisstand.

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

Ernst Pasburg und Berthold Block

PB 80

Gesellschaft m. b. H.

Berlin-Dahlem

Peter Lennéstraße 36

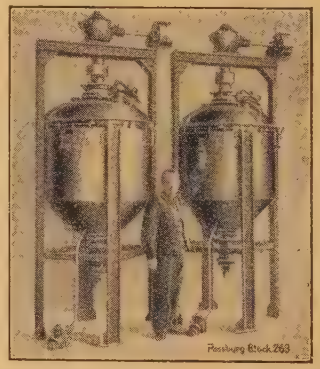
Fernsprecher: Berlin 76 53 57

Kolloidmühlen

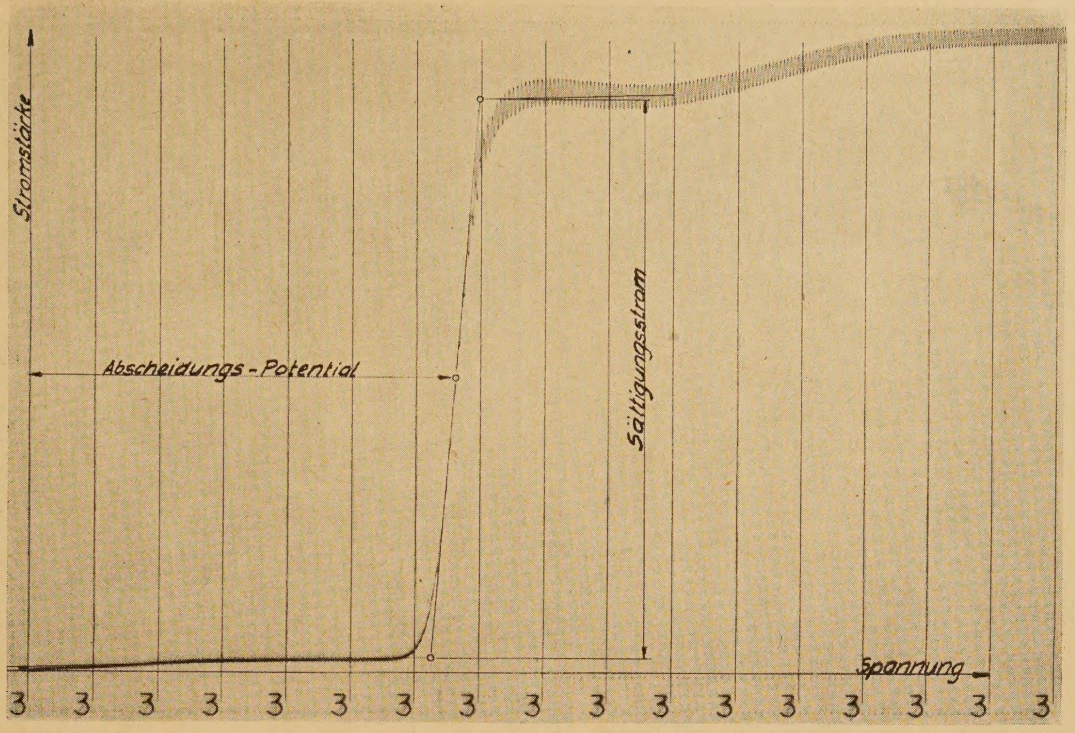
Emulgatoren
Verdampfer
Vakuum-Trockner

Haben Sie Stoffe zu kolloidisieren, zu emulgieren, zu kristallisieren, einzudampfen, zu trocknen, zu imprägnieren, dann wenden Sie sich an uns.

Unsere Versuchsapparate sind für Industrie-Laboratorien unentbehrlich



Aufschließkessel, Steinzeugeinsatz



Stromspannungskurve für polarographische Bestimmungen, aufgenommen mit dem **HELLIGE-GEISSLER POLAROGRAPH**
Verlangen Sie Liste 13 kol.

F. Hellige & Co., Fabrik wissenschaftl. Apparate, Freiburg i. Br.

Bitte
beziehen Sie sich bei Bestellungen u. Anfragen auf die
Kolloid-Zeitschrift

A.) Geschäfts- und Kredit-**AUSKUNFTE** innerh. Deutschl. direkt v. Platz RM 0.80 bzw. RM 1.— u. Freiumschlag! (Mit Abweichungen lt. Geschäftsbeding.) — Zur weit. Einführg. erhalten Nicht-Abonnent. n u r geg. Einsendg. dies. Scheines ein Verzeichn. d. Auskunftserteiler u. 10 Anfragezettel auf 1 Monat z. Probe. Gesch.-Bed.: grat. u. franko!
B.) **SPEZIALAUSKUNFTE** bei Beteiligungen usw. Nach vorheriger Vereinbarung der Gebühren mit der Zentrale.
C.) **EINZUG** von **FORDERUNGEN!**
„HANDELS-RAT" R. Sommer & Co., Auskunfts- und Inkassobüro
Postanschrift: Leipzig S. 36. (Als Inkassobüro zugelassen!)

PHOTOZELLEN
ORIGINAL-PRESSLER
für alle photoelektrischen
Untersuchungen
und
Forschungsarbeiten
in der
Chemie

Höchste Betriebssicherheit und Empfindlichkeit.
SPEZIALTYPEN
FÜR DAS GESAMTE SICHTBARE U. UNSICHTBARE SPEKTRUM

INFRAM G.m.b.H.
LEIPZIG C1

Heißes Wasser billig erzeugen
durch Dampf
Auskunft erteilt:
STOLCO
KÖLN 10
SCHLIESSFACH 60

Collodiumwolle
für alle technischen Zwecke
liefert in einwandfreier Beschaffenheit
Celluloidfabrik Speyer
Kirrmeier & Scherer
Speyer a. Rh.

Ultraschall-Geräte

für chemische, biologische, mechanische Wirkungen

Gefügelockerung,
Dispergierungen,
Emulgierungen,
Gas-Koagulationen,
Flüssigkeits-Entgasung,
Schmelz-Beeinflussung,
Oxydationen
usw.

Verlangen Sie Liste 21 PZ 12

Dr. Steeg & Reuter * **Bad Homburg**

ferner: Refraktometer . . . . . Liste 21 MO 3
Halbschatten-Polarimeter . . . . Liste 21 H
Taschen-Spektroskope . . . . . Liste 21 MO 2

HÖPPLER-

VISKOSIMETER D.R.P.

Der führende
Absolutzähigkeitsmesser

Unerreicht in: MESSBEREICH: 0,01 bis über 1000000 Centipoise
MESSGENAUIGKEIT: 0,1 bis 0,5 %

Gebrüder Haake, Medingen b. Dresden

Georg Franz Merck

Schüler Liebigs
und Sohn des Gründers der

Chemischen Fabrik E. Merck

Darmstadt

entdeckte 1848 in den Rückständen der Morphium-Fabrikation das Alkaloid Papaverin. Dieser Wirkstoff ist nach dem Morphium und Codeïn eines der wichtigsten arzneilich verwendeten Alkaloide geworden.

CHEMISCHE FABRIK
E. MERCK
DARMSTADT

4/3B

A500

Nitrozellstoff

von höchster Alkohollöslichkeit
und besten Filmeigenschaften
für die Herstellung

von Polierlacken, Polituren, mildriechenden Kombinationslacken und dergleichen. Lieferung auch großer Mengen jederzeit möglich.

Collodiumwollen

der I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT FRANKFURT (MAIN) 20

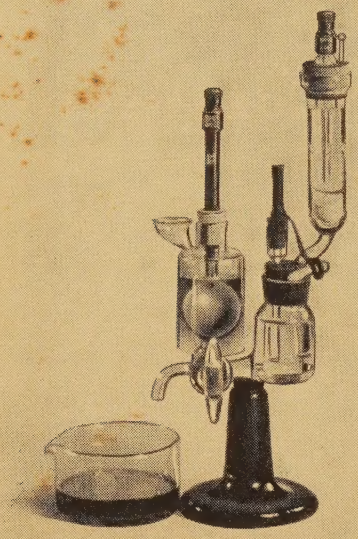
Noch mehr Licht durch
Osram-D-Lampen
Es ist gelungen, die Lichtleistung der innenmattierten Osram-D-Lampen weiter zu steigern.

Watt	110 Volt bisheriger Wert Hlm	110 Volt neuer Wert Hlm	220 Volt bisheriger Wert Hlm	220 Volt neuer Wert Hlm
40	560	570	480	490
60	915	950	805	830
75	1210	1250	1060	1080
100	1710	1750	1510	1530

35

OSRAM-D

Jena^{er} Glaselektroden-Meßketten



für potentiometrische p_H-Bestimmung an ruhenden Proben oder im Durchfluß

Schutz der Glaselektrode gegen Stoß durch berührungssicheren Einbau

Geringer Bedarf an Meßflüssigkeit, geringstmöglicher Verbrauch an Brückenflüssigkeit

Selbsttätige Erneuerung des Elektrolytkontaktes zwischen Meß- und Brückenflüssigkeit bei jedem Probenwechsel

Geringer elektrischer Gesamtwiderstand, daher einfache Meßgeräte verwendbar ohne jegliche Isolationsschwierigkeiten

Einfache Handhabung, rasches und zuverlässiges Arbeiten

SCHOTT & GEN. JENA

Bitte Druckschriften anfordern vom

JENA^{er} GLASWERK SCHOTT & GEN., JENA

REAGENZIEN

UND WISSENSCHAFTLICHE PRÄPARATE

Kahlbaum

VON HÖCHSTER CHEMISCHER REINHEIT

SCHERING A.G. BERLIN N 65